

# **Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP05/001717

International filing date: 04 February 2005 (04.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-036530  
Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 03 March 2005 (03.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

07.2.2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付と同一であります。記載された事項は下記の出願書類に記載されており、証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 2月13日  
Date of Application:

出願番号 特願2004-036530  
Application Number:

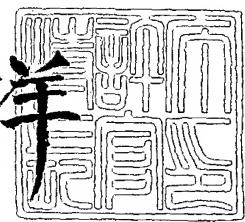
[ST. 10/C] : [ J P 2 0 0 4 - 0 3 6 5 3 0 ]

出願人  
Applicant(s):

2005年 1月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-300202

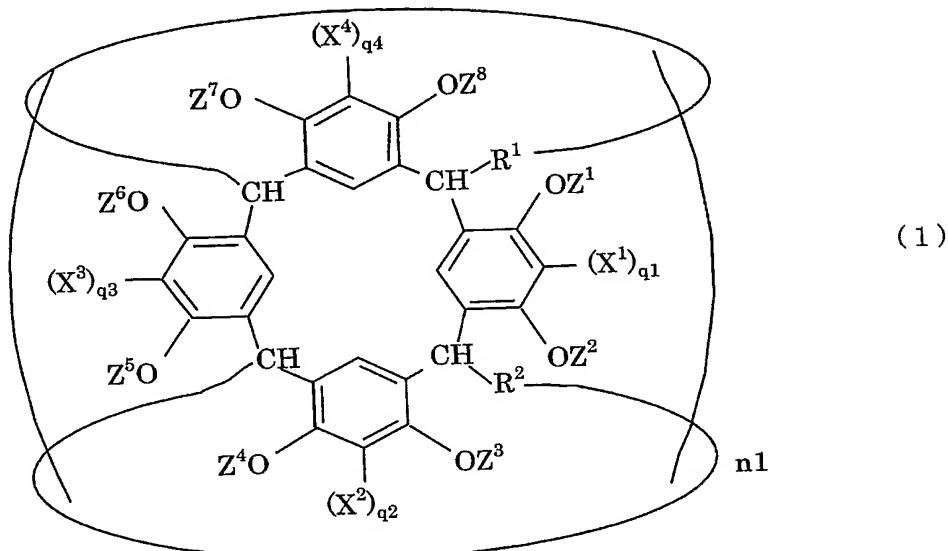
**【書類名】** 特許願  
**【整理番号】** WP04650  
**【提出日】** 平成16年 2月13日  
**【あて先】** 特許庁長官 今井 康夫 殿  
**【国際特許分類】** C07C 13/00  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 神奈川県藤沢市本藤沢三丁目 6番 8号  
 【氏名】 西久保 忠臣  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区六角橋四丁目 11番 28号 ラークビル  
 ズB棟 102号  
 【氏名】 工藤 宏人  
**【発明者】**  
 【住所又は居所】 神奈川県座間市南栗原二丁目 2番 45号  
 【氏名】 三谷 浩司  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 592218300  
 【氏名又は名称】 学校法人神奈川大学  
**【特許出願人】**  
 【識別番号】 000004178  
 【氏名又は名称】 J S R 株式会社  
**【代理人】**  
 【識別番号】 100088616  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 渡邊 一平  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100089347  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 木川 幸治  
**【選任した代理人】**  
 【識別番号】 100098213  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】 樋口 武  
**【先の出願に基づく優先権主張】**  
 【出願番号】 特願2004- 28404  
 【出願日】 平成16年 2月 4日  
**【手数料の表示】**  
 【予納台帳番号】 009689  
 【納付金額】 21,000円  
**【提出物件の目録】**  
 【物件名】 特許請求の範囲 1  
 【物件名】 明細書 1  
 【物件名】 図面 1  
 【物件名】 要約書 1  
 【包括委任状番号】 0305595  
 【包括委任状番号】 0305596  
 【包括委任状番号】 9901258

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

式(1)で示されるカリックスアレーン系誘導体。

## 【化1】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基；X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換のアルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換のアルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換のアラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換のアルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基；Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>は相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する基、又はアルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基（但し、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>の少なくとも1つは水素原子以外の基である）を表し、；q<sup>1</sup>～q<sup>4</sup>は相互に独立に0又は1の整数；n1は2又は3の整数を表す。）

## 【請求項2】

式(1)において、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>で表される基のうち、少なくとも1つの基が重合性官能基を有する請求項1に記載のカリックスアレーン系誘導体。

## 【請求項3】

前記重合性官能基が、重合性不飽和基及び／又は環状エーテル基である請求項2に記載のカリックスアレーン系誘導体。

## 【請求項4】

式(1)において、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>で表される基のうち、少なくとも1つがアルカリ可溶性基を有する請求項1～3の何れか1項に記載のカリックスアレーン誘導体。

## 【請求項5】

前記アルカリ可溶性基が、カルボキシリ基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホン酸基及びリン酸基から選ばれた少なくとも1種である請求項4に記載のカリックスアレーン系誘導体。

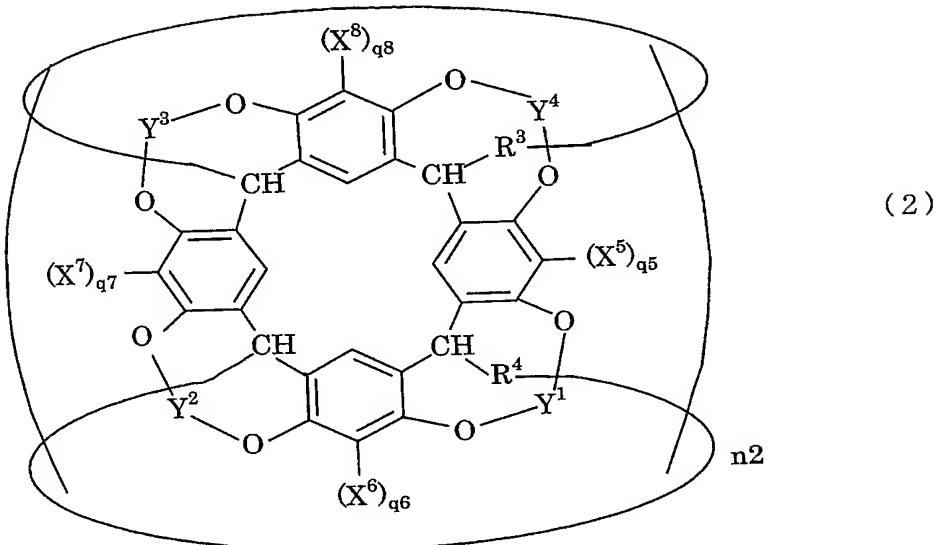
## 【請求項6】

式(1)において、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>で表される基のうち、少なくとも1つが重合性官能基及びアルカリ可溶性基の両方を有する請求項1～5の何れか1項に記載のカリックスアレーン系誘導体。

## 【請求項7】

下記式(2)で示されるカリックスアレーン系誘導体。

【化2】



(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； $X^5$ ～ $X^8$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； $Y^1$ ～ $Y^4$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表し、； $q^5$ ～ $q^8$ は相互に独立に0又は1の整数； $n_2$ は2又は3の整数を表す。)

**【請求項8】**  
式(1)又は式(2)において、 $n_1$ 又は $n_2$ が3である請求項1～7の何れか1項に記載のカリックスアレーン系誘導体。

**【請求項9】**  
式(1)又は式(2)において、 $X^1$ ～ $X^4$ 又は $X^5$ ～ $X^8$ が各々メチル基である請求項1～8の何れか1項に記載のカリックスアレーン系誘導体。

**【請求項10】**  
式(1)又は式(2)において、 $q^1$ ～ $q^4$ 又は $q^5$ ～ $q^8$ が0である請求項1～8の何れか1項に記載のカリックスアレーン系誘導体。

**【請求項11】**  
式(1)又は式(2)において、 $R^1$ 及び $R^2$ 又は $R^3$ 及び $R^4$ が相互に独立に、炭素数3、5、7又は8の置換又は非置換アルキレン基である請求項1～10の何れか1項に記載のカリックスアレーン系誘導体。

**【請求項12】**  
請求項2に記載のカリックスアレーン系誘導体、前記誘導体を溶解する溶剤及び重合開始剤を含む硬化性組成物。

**【請求項13】**  
請求項4に記載のカリックスアレーン系誘導体及び前記誘導体を溶解する溶剤を含むレジスト用組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】カリックスアレーン系誘導体及びその組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規なカリックスアレーン系誘導体及びその組成物に關し、特に硬化性組成物やレジストへの利用及び包摶化合物としての利用が期待できる新規なカリックスアレーン系誘導体、その硬化性組成物及びそのレジスト用組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

カリックスアレーン系化合物は、一般にはフェノール、レゾルシノール等のフェノール系化合物とアルデヒド系化合物の縮合により得られる環状オリゴマーである。近年、カリックスアレーン系化合物はホストゲスト化学の分野においてクラウンエーテル、シクロデキストリンに次ぐ、第三の包接化合物として注目されている。

【0003】

更に、カリックスアレーン系化合物は、一分子内に多くの水酸基を有し、熱的安定性に優れ、高いガラス転移温度と高融点を有すること、また構造によつては成膜性を有することから、優れた機能性材料として注目されている。例えば、p-メチルカリックス[6]アレーンヘキサアセテートを用いた電子線ネガ型フォトレジストへの応用（例えば、非特許文献1参照）や、カリックス[4]レゾルシンアレーン、架橋剤、光酸発生剤に基づくアルカリ現像型のネガ型フォトレジストへの応用（例えば、非特許文献2参照）等が報告されている。またカリックスアレーン系化合物を高性能な光硬化材料へ応用することを目的とした、ラジカル重合性官能基、カチオン重合性官能基の導入、及び高解像度のレジスト材料への応用を目的とした保護基の導入によるカリックスアレーン系誘導体の合成及びその光反応特性についての評価が報告されている（例えば、非特許文献3、4及び5参照）。また、種々のカチオン重合性官能基を有するp-アルキルカリックス[n]アレーン誘導体の合成とその光カチオン重合についての検討が報告されている（例えば、非特許文献6参照）。

【0004】

【非特許文献1】Y. Ochiai, S. Manako, H. Yamamoto, T. Teshima, J. Fujita, E. Nomura: J. Photopolymer Sci. Tech. 13, 413 (2000)

【非特許文献2】T. Nakayama, M. Nomura, K. Haga, M. Ueda: Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2979 (1998)

【非特許文献3】T. Nishikubo, A. Kameyama, and H. Kudo, K. Tsutsui, : J. Polym. Sci. Part. Part A. Polym. Chem., 39, 1293 (2002)

【非特許文献4】T. Nishikubo, A. Kameyama, and H. Kudo: Polym. J., 35, 213 (2003)

【非特許文献5】T. Nishikubo, A. Kameyama, and H. Kudo: Am. Chem. Soc., 31, 363

【非特許文献6】K. Tsutsui, S. Kishimoto, A. Kameyama, T. Nishikubo: Polym. Prep. Jpn., 37, 1805 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

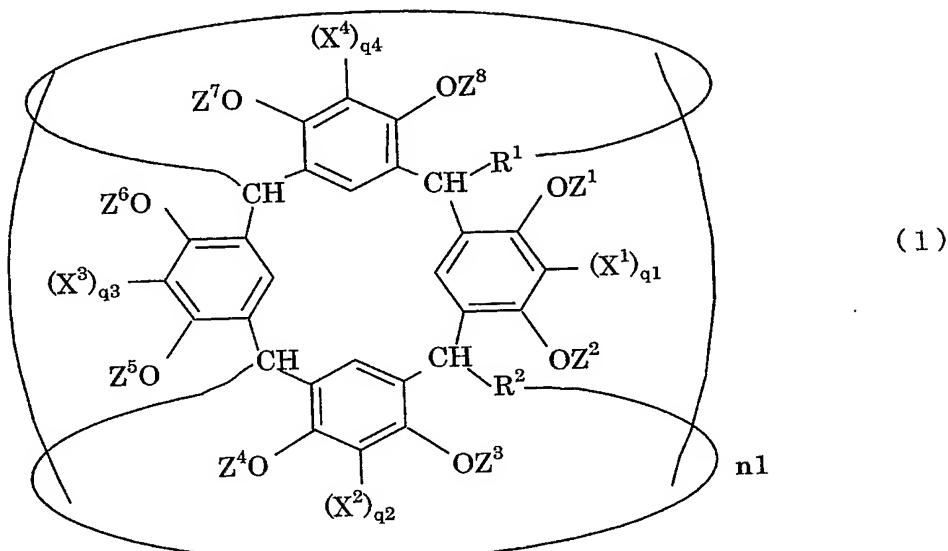
本発明は、カルセランドのような立体構造を有するカリックスアレーン系の新規な化合物の誘導体であつて、硬化性組成物やフォトレジストへの利用及び包摶化合物としての利用が可能な新規なカリックスアレーン系誘導体を提供することを特徴とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】  
本発明は、式(1)で示されるカリックスアレン系誘導体を提供するものである。

[0007]

〔化〕



(式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； $X^1$ ～ $X^4$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アルキシ基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換のフェノキシ基； $Z^1$ ～ $Z^8$ は相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基（但し、 $Z^1$ ～ $Z^8$ の少なくとも1つは水素原子以外の基である）を表し、； $q^1$ ～ $q^4$ は基（但し、 $Z^1$ ～ $Z^8$ の少なくとも1つは水素原子以外の基である）を表す。) 相互に独立に0又は1の整数 $n_1$ は2又は3の整数を表す。)

[0008]

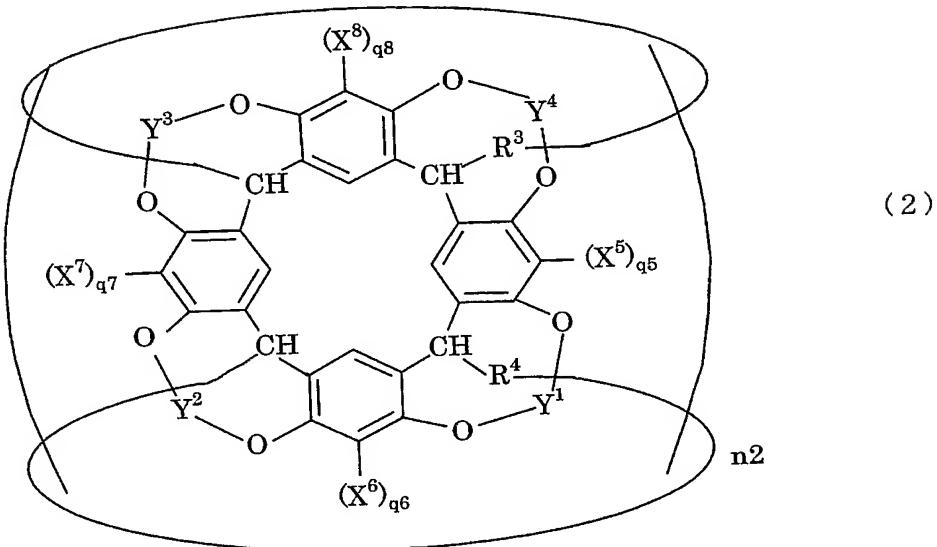
【0008】式(1)に示される誘導体において、 $Z^1 \sim Z^8$ で表される基のうち、少なくとも1つの基が重合性官能基を有することが好ましく、重合性官能基が、重合性不飽和基及び/又は環状エーテル基であることが更に好ましい。また、式(1)に示される誘導体において、 $Z^1 \sim Z^8$ で表される基のうち、少なくとも1つがアルカリ可溶性基を有することも好ましく、アルカリ可溶性基が、カルボキシル基、アミノ基、スルホンアミド基、スルホン酸基及びリシン酸基から選ばれた少なくとも1種であることが更に好ましい。更に、式(1)に示される誘導体において、 $Z^1 \sim Z^8$ で表される基のうち、少なくとも1つが重合性官能基及びアルカリ可溶性基の両方を有することが好ましい。

[0009]

本発明はまた、下記式(2)で示されるカリックスアレーン系誘導体を提供する。

元のままで、  
【0010】

## 【化2】



(式中、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基；X<sup>5</sup>～X<sup>8</sup>は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換フェノキシ基；Y<sup>1</sup>～Y<sup>4</sup>は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表し、；q<sup>5</sup>～q<sup>8</sup>は相互に独立に0又は1の整数；n2は2又は3の整数を表す。)

**【0011】**  
式(1)又は式(2)で示されるカリックスアレーン系誘導体において、n1又はn2が3であることが好ましい。また、X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>又はX<sup>5</sup>～X<sup>8</sup>が各々メチル基、或いはq<sup>1</sup>～q<sup>4</sup>又はq<sup>5</sup>～q<sup>8</sup>が0であることが好ましい。また、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>又はR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が相互に独立又は炭素数3、5、7又は8の置換又は非置換アルキレン基であることが好ましい。

**【0012】**  
本発明は更に、式(1)で示されるカリックスアレーン系誘導体において、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>で表される基のうち、少なくとも1つの基が重合性官能基を有する誘導体、誘導体を溶解する溶剤及び重合開始剤を含む硬化性組成物、及び式(1)で示されるカリックスアレーン系誘導体において、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>で表される基のうち、少なくとも1つの基がアルカリ可溶性基を有する誘導体及び誘導体を溶解する溶剤を含むレジスト用組成物を提供する。

**【発明の効果】**

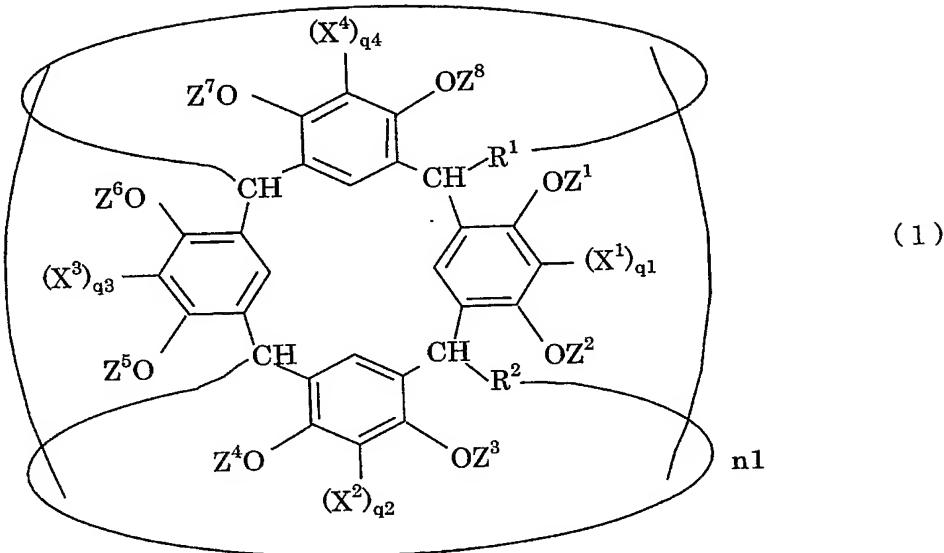
**【0013】**  
本発明のカリックスアレーン系誘導体は、式(1)又は式(2)で示される基本骨格を有するため耐熱性が高く、硬化性組成物やレジスト用組成物への利用及び包摂化合物としての利用、更に高機能を有するカリックスアレーン系誘導体の中間体としての利用など幅広い分野での利用が期待できる。また、本発明のカリックスアレーン系誘導体を含む硬化性組成物又は成膜性が改良されるため、高い耐熱性を有する膜を形成することができる。

**【発明を実施するための最良の形態】**

**【0014】**  
以下、本発明の、カリックスアレーン系誘導体について、具体的な実施形態に基づき詳細に説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

**【0015】**  
本発明のカリックスアレーン系誘導体の1つの好ましい形態は、下記、式(1)で示される。

【0016】  
【化3】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基；X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基；Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>は相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基（但し、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>の少なくとも1つは水素原子以外の基である）を表し、；q<sup>1</sup>～q<sup>4</sup>は相互に独立に0又は1の整数n1は2又は3の整数を表す。)

【0017】式(1)で示されるカリックスアレーン系誘導体において、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>で表される基のうち、少なくとも1つの基が重合性官能基を有することが好ましい1つの形態である。式(1)で示される誘導体が、重合性官能基を有することにより硬化性組成物に利用可能となる。また、このような官能基を有することにより、溶剤への溶解性及び成膜性も改善される。

【0018】重合性官能基としては、重合性不飽和構造を有する基、環状エーテル構造を有する基等が挙げられる。具体的には、ビニル基、ビニリデン基、アクリロイル基、メタクリロイル基、置換又は非置換のグリシジル基、置換又は非置換のオキセタニル基、置換又は非置換のスピロオルトエステル基等が挙げられる。

【0019】この形態において、式(1)で示される誘導体は、上述のような重合性官能基を少なくとも1つ有していれば良いが、硬化の速度を高める観点から更に多くの重合性官能基を有することが好ましい。式(1)で示される誘導体は、1つの芳香環に、1つ以上の重合性官能基を有することが好ましく、1つの芳香環に2つの重合性官能基を有することが更に好ましい。

【0020】式(1)で示されるカリックスアレーン系誘導体における別の好ましい形態は、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>で表される基のうち、少なくとも1つがアルカリ可溶性基を有する形態である。カリックスアレーン系誘導体がこのような基を有することによりレジスト用の組成物に好適に利用することができる。例えば、アルカリ可溶性基と多官能ビニルエーテル化合物などの架橋剤とを反応させて架橋させた後、光酸発生剤の存在下、特定部分をに光を照射することに

より、加水分解させてアルカリ可溶性にした後、アルカリ水溶液で特定部分を溶解除去することにより特定の凹凸パターンを形成することができる。また、このような基を導入することにより、成膜性も改善される。

#### 【0021】

更に、式（1）で示される誘導体が重合性官能基とアルカリ可溶性官能基の両方を有することが、フォトレジスト用組成物等に好適に用いることができるため好ましい。例えば、このカリックスアレーン系誘導体の膜を形成した後、特定の部分に光を照射するなどして特定の部分を硬化させた後、アルカリ水溶液によりその他の部分を溶解除去することにより、特定パターンの凹凸を形成することができる。

#### 【0022】

アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、アミノ基、スルホニアミド基、スルホン酸基及びリン酸基等が挙げられる。

#### 【0023】

この形態において、式（1）で示される誘導体は、上述のようなアルカリ可溶性基を少なくとも1つ有していれば良いが、アルカリ水溶液に対する溶解性を更に高める観点から更に多くのアルカリ可溶性基を有する方が好ましい。式（1）で示される誘導体は、1つの芳香環に、1つ以上のアルカリ可溶性基を有する方が好ましく、1つの芳香環に2つのアルカリ可溶性基を有する方が更に好ましい。

#### 【0024】

更に、より多くの重合性官能基とアルカリ可溶性基を有することができるという観点から、 $Z^1 \sim Z^8$ で表される基の少なくとも1つの基が重合性官能基及びアルカリ可溶性基の両方を有することも好ましい。

#### 【0025】

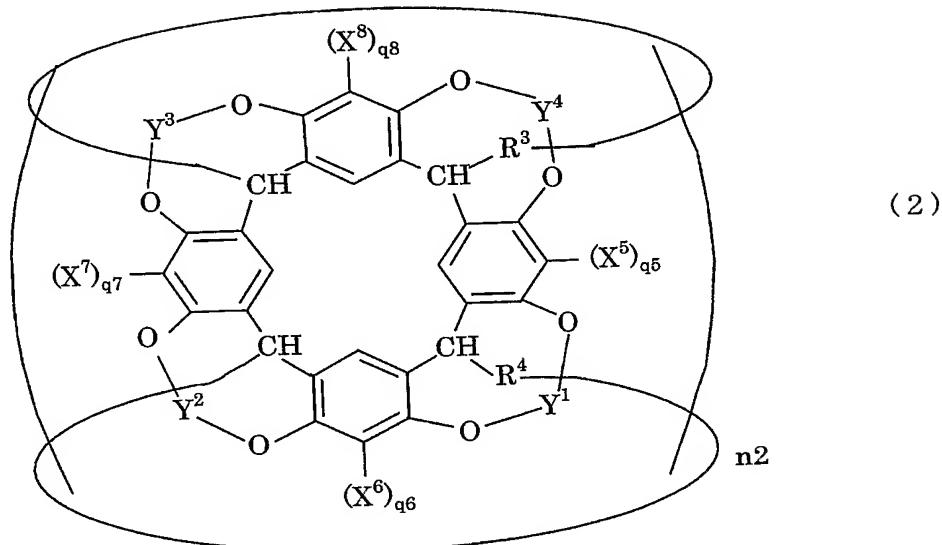
式（1）で示されるカリックスアレーン系誘導体において、 $Z^1 \sim Z^8$ で表される基のうち、少なくとも1つの基が、アルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基を有する方が好ましい更に別の形態である。例えばアルキル基をスペーサーとして、その先端に上述のような官能基を付けることにより、官能基の自由度が向上し、反応性が向上する。或いは、上述のような官能基を付加又は置換しうる置換基で置換された置換アルキル基を有する誘導体もレジスト用組成物等に使用しうる誘導体を合成するための中間体として好適に用いることができる。更に、上述のような官能基や置換基が保護基により保護された置換アルキル基を有する誘導体も中間体等として好適に用いることができる。

#### 【0026】

本発明において、式（2）で示されるカリックスアレーン系誘導体も好ましい別の形態である。このような構造とすることにより、配座を強固に固定することができ、特定の化合物を包摂する包摂化合物として有用となる。

#### 【0027】

## 【化4】



(式中、 $R^3$ 及び $R^4$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基； $X^5$ ～ $X^8$ は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； $Y^1$ ～ $Y^4$ は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表し、； $q^5$ ～ $q^8$ は相互に独立に0又は1の整数； $n_2$ は2又は3の整数を表す。)

## 【0028】

式(1)又は式(2)で示されるカリックスアレーン系誘導体において、1つの芳香環における置換基(各 $X^1$ ～ $X^4$ 又は各 $X^5$ ～ $X^8$ )は、なくても良いが、目的に応じて種々の置換基を有することも可能であり、置換基(各 $X^1$ ～ $X^4$ 又は各 $X^5$ ～ $X^8$ )としては、炭素数2～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基等を挙げることができる。

## 【0029】

式(1)又は式(2)に示されるカリックスアレーン系誘導体において、芳香環が1置換又は非置換のレゾルシン環の場合の芳香環の部分は、通常、式(3)に示される構造となることが好ましい。ここで、Xは水素原子又はメチル基であることが好ましい。

## 【0030】

## 【化5】



(式中、Xは炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基； $Z^9$ 、 $Z^{10}$ は、相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する又は非置換のフェノキシ基)

る基、アルカリ可溶性基を有する基又は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を表す。)

## 【0031】

式(1)で示されるカリックスアレーン化合物におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>又は式(2)で示される式(1)で示されるカリックスアレーン化合物におけるR<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、各々独立して、炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基である。特に、(R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>)又は(R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>)が、炭素数3又は5、7又は8のアルキレン基であることが、環状体の基本骨格を容易に形成できる点で、更にR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>がいずれも炭素数3の直鎖のアルキレン基の場合に非常に収率好ましい。良く環状3量体の基本骨格を形成することができる。

## 【0032】

式(1)又は式(2)で示されるカリックスアレーン化合物において、n1又はn2は、2又は3、即ち2量体又は3量体である。2量体又は3量体となったところで容易に環化し、耐熱性の高い骨格となり、幅広い用途に使用可能な誘導体の基本骨格とすることができる。

## 【0033】

重合性官能基を有するカリックスアレーン系誘導体を硬化性組成物に用いる場合には、一重合開始剤とともに用いる。重合開始剤としては、例えはベンゾイン、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ジベンジル、イソプロピルベンゾインエール、ミヒラーズケトンクロロチオキサントン、ドデシルチオキサントン、ジメチルチオキサントン、アセトフェノンジエチルケタール、ベンジルジメチルケタール、α-ヒドロキシクロヘキシリルフェニルケトン等の光重合開始剤、熱重合開始剤を挙げることができ、これらの中の少なくとも1種の重合開始剤を用いることが好ましい。

## 【0034】

好適な溶剤としては、アルコール系溶媒、エーテル系溶媒、ハロゲン化炭化水素系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、アミド系溶媒等を挙げることができる。

## 【0035】

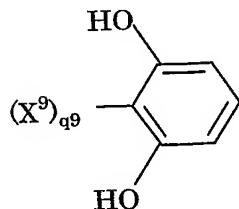
カリックスアレーン系誘導体をフォトレジスト用組成物に用いる場合には、通常上述と同様の溶剤とともに用いる。

## 【0036】

カリックスアレーン系誘導体の製造方法について説明する。まず、基本骨格を形成するカリックスアレーン系化合物を得る。この化合物は、下記式(4)で示される化合物と下記式(5)で示される化合物を縮合させることにより得ることができる。

## 【0037】

## 【化6】

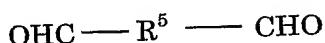


(4)

(式中、X<sup>9</sup>は炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルケニル基、炭素数2～10の置換又は非置換アルキニル基、炭素数7～10の置換又は非置換アラルキル基、炭素数1～10の置換又は非置換アルコキシ基、或いは置換又は非置換のフェノキシ基；q<sup>9</sup>は0又は1の整数を表す。)

## 【0038】

## 【化7】



(5)

(式中、R<sup>5</sup>は炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基を示す。)

[0039]

【0039】 式(4)で示される化合物は、1置換又は非置換のジヒドロキシベンゼンである。式(4)における $X^9$ 及び $q^9$ は式(1)における $X^1 \sim X^4$ 及び $q^1 \sim q^4$ に各々対応し、式(4)における $X^9$ 及び $q^9$ は式(2)における $X^5 \sim X^8$ 及び $q^5 \sim q^8$ に各々対応する。式(4)で示される化合物の好ましい具体例としては、レゾルシノール、メチルレゾルシノール、ブチルレゾルシノール等が挙げられ、これらの中の少なくとも1種の化合物を用いることが好ましい。この中でも特にレゾルシノール及びメチルレゾルシノールが好ましい。

[0 0 4 0]

式(5)で示される化合物はジアルデヒド系の化合物であり、式(5)におけるR<sup>1</sup>は、式(1)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>又は式(2)におけるR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>に各々対応する。式(5)で示される化合物の具体例としては、1,5-ペンタンジアル、1,7-ヘプタンジアル、1,9-ノナンジアル、1,10-デカンジアル等が挙げられる。

1, 9 →  
100411

【0041】式(4)で示される化合物(以下、化合物(A)という)と、式(5)で示される化合物(以下、化合物(B)という)の比に特に制限はないが、収率の観点から、化合物(B)/化合物(A)が、0.05~0.85の範囲であることが好ましく、0.075~0.6の範囲であることが特に好ましい。6の範囲であることが更に好ましく、0.1~0.3の範囲であることが特に好ましい。反応溶液中のモノマー濃度(化合物(A)と(B)の合計の濃度)に特に制限はないが、収率の観点から2mol/L以上であることが好ましく、4mol/L以上であることが特に好ましい。

〔0042〕

【0042】これらの化合物を溶媒中、触媒の存在下で脱水縮合させることにより、式(1)におけるZ<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>が総て水素原子であるカリックスアレン系化合物を得ることができる。触媒としては酸触媒等が挙げられる。

(0043)

【0043】得られたカリックスアレーン系化合物におけるフェノール性水酸基の水素原子を重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、及び／又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基で置換することにより、式(1)で示されるカリックスアレーン系誘導体を得ることができる。フェノール性水酸基の水素原子の置換は、通常知られている方法で行うことができる。

**[ 0 0 4 4 ]**

【0044】 例えは、ハロゲンやエポキシ基等のフェノール性水酸基との反応性を有する基と重合性官能基等の所望の官能基とを有する化合物を、THF等の溶媒中、トリエタノールアミンなどの触媒の存在下、カリックスアレーン系化合物に加えて反応させることにより、式(1)で示される誘導体を得ることができる。

[0 0 4 5]

【0043】また、両末端にフェノール性水酸基との反応性を有する基を有する置換アルカン類などをレゾルシノール系のカリックスアレーン化合物と反応させることにより、式(2)で示される誘導体を得ることができる。

### 【实施例】

〔0046〕

【0046】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定され  
るものではない。

[0 0 4 7]

(参考例：カリックスアレーン系化合物の合成)

(参考例：カリクスノレゾル化合物の合成)  
レゾルシノール 2.20 g (2.0 mmol) をエタノール 4.5 mL に溶解させ塩酸 1.5 mL 加えた。この溶液を攪拌しながら 5°C まで氷冷し、グルタルアルデヒドの 5.0% 水溶液 0.40 g (2 mmol) をゆっくりと滴下した。その後、80°C で 48 時間加熱し、濁った黄色の溶液が得られた。この懸濁液をメタノール中に注ぎ、沈殿物をろ過により精製 (2.0 g, 2.0 mmol)。

取得後、メタノールで3回洗浄した。得られた固体は室温で24時間減圧乾燥した。その結果、粉末状の淡黄色固体が得られた。構造確認はMALDI-TOF-MS、IR及び<sup>1</sup>H-NMRを行った。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(6)に示す。なお、式(6)において、各水素原子の位置に付した記号(a～f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。以下、式(6)に示す化合物をT<sub>3</sub>という。

**【0048】**  
MALDI-TOF-MS：分子量1705.86の化合物のみが得られたことが示された。

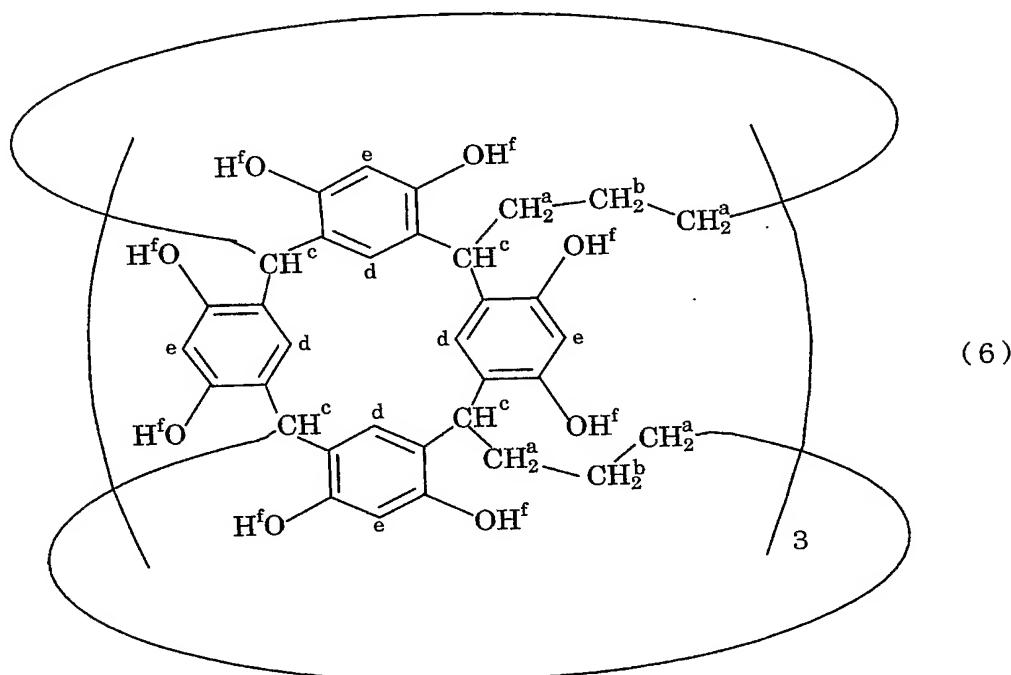
収量：0.43g (收率：79%)

IR (film法) : (cm<sup>-1</sup>)  
3406 ( $\nu_{OH}$ ) ; 2931 ( $\nu_{C-H}$ ) ; 1621, 1505, 1436 ( $\nu_{C=C(aromatic)}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (500MHz、溶媒CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS) :  $\delta$  (ppm) = 0.8  
6~2.35 (b, 32.0H, H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup>)、  
3.98~4.22 (m, 4.0H, H<sup>c</sup>)、  
6.09~7.42 (m, 8.0H, aromatic H<sup>d</sup>, H<sup>e</sup>)  
8.65~9.56 (m, 8.0H, OH<sup>f</sup>)

**【0049】**

**【化8】**



**【0050】**  
(実施例1：メタクリル酸クロリド(MAC)を用いた誘導体の合成（ラジカル重合性官能基の導入）)

3.00g (1.76mmol, OH当量: 42.2mmol) のT<sub>3</sub>をトリエチルアミン21.2mL (152mmol) で懸濁させ、脱水THF 30mLを加え氷冷し、メタン21.2mL (152mmol) を窒素雰囲気下で、滴下しクリル酸クロリド(MAC) 13.30g (127mmol) を窒素雰囲気下で、滴下した。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗い、蒸留水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。その後、良溶媒に酢酸エチル、貧溶媒にエーテルを用い2回再沈を行い、乳白色の粉末状固体を得た。得られたろ液を濃縮し、メタノールを加えることにより析出した白色固体を回収した。

れた固体の構造をIR及び<sup>1</sup>H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(7)に示す。なお、式(7)において、各水素原子の位置に付した記号(a～g)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体はエステル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(7)に示す化合物をT<sub>3</sub>-1という。

## 【0051】

収量：2.56 g (44%)

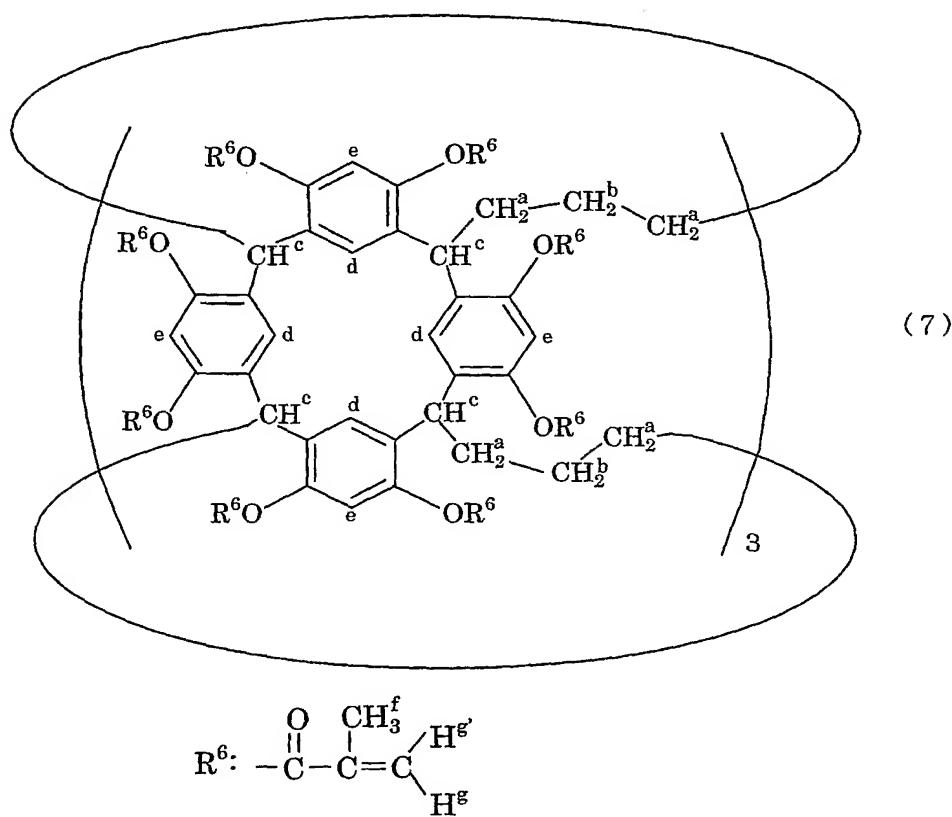
IR (KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

2929 ( $\nu_{\text{CH}}$ ) ; 1739 ( $\nu_{\text{C=O(ester)}}$ ) ; 1637 ( $\nu_{\text{C=C(methacryl)}}$ ) ; 1494 ( $\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$ ) ; 1294, 1131 ( $\nu_{\text{C-O-C}}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 溶媒DMSO, 内部標準TMS) :  $\delta$  (ppm) = 1.64 ~ 2.36 (m, 36.0H, H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup>, H<sup>f</sup>)、  
3.80 ~ 4.45 (m, 4.00H, H<sup>c</sup>)、  
5.60 ~ 6.25 (m, 16.1H, H<sup>g</sup>, H<sup>g'</sup>)、  
6.60 ~ 7.50 (m, 8.00H, H<sup>e</sup>, H<sup>d</sup>)

## 【0052】

## 【化9】



## 【0053】

(実施例2：メタクリル酸グリシジル(GMA)を用いた誘導体の合成(ラジカル重合性官能基の導入))

T<sub>3</sub>を0.50 g (0.29 mmol, OH当量: 7.03 mmol)、テトラブチルアンモニウムプロミド(以下、TBA Bという)を0.22 g (0.030 mmol)秤取り、NMP 5 mLを加えメタクリル酸グリシジル(GMA) 2.00 g (0.59 mmol)を加え、100°Cで48時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、塩酸水溶液で洗い、蒸留水で3回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。その後、良溶媒に酢酸エチル、貧溶媒にシクロヘキサンを用い再沈を行い、淡黄色粉末状固体を得た。

得られた固体の構造を I R 及び<sup>1</sup> H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(8)に示す。なお、式(8)において、各水素原子の位置に付した記号(a～k)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体はエーテル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(8)に示す化合物をT<sub>3</sub>-2という。

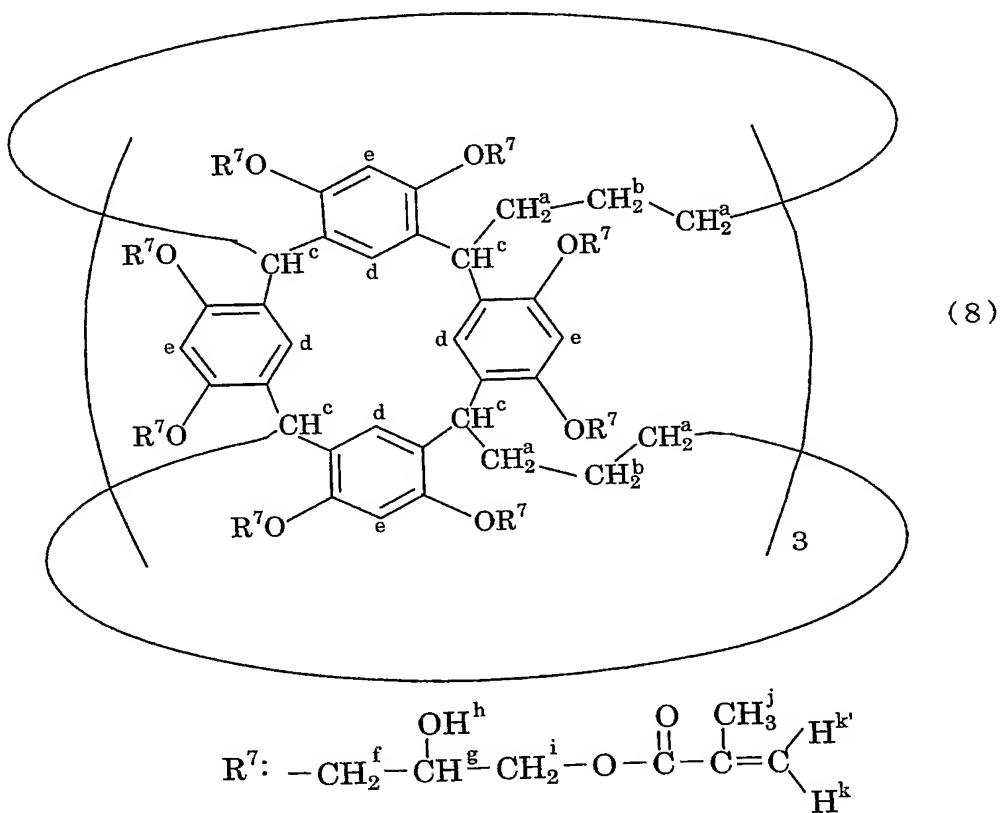
## 【0054】

収量：1. 38 g (92%)

I R (KRS) : (cm<sup>-1</sup>)  
 3438 ( $\nu_{OH}$ ) ; 2931 ( $\nu_{CH}$ ) ; 1714 ( $\nu_{C=O(ester)}$ ) ; 1634 ( $\nu_{C=C(me thacryl)}$ ) ; 1502 ( $\nu_{C=C(aromatic)}$ ) ; 1296, 1172 ( $\nu_{C-O-C}$ )  
<sup>1</sup>H-NMR (500MHz, 溶媒DMSO, 内部標準TMS) :  $\delta$  (ppm) = 1.8  
 3~2.17 (m, 36.0H, H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup>, H<sup>j</sup>)、  
 3.58~5.60 (m, 52.0H, H<sup>c</sup>, H<sup>f</sup>, H<sup>g</sup>, H<sup>h</sup>, H<sup>i</sup>)、  
 5.69~6.02 (m, 16.0H, H<sup>k</sup>, H<sup>k'</sup>)、  
 6.39~7.70 (m, 8.00H, H<sup>e</sup>, H<sup>d</sup>)

## 【0055】

## 【化10】



## 【0056】

(実施例3～6：T<sub>3</sub>-2の合成条件の検討)

GMAの仕込み量及び温度を表1に示す条件とし、実施例2と同様にして、誘導体の合成を行った。収率及びエーテル化率(<sup>1</sup>H-NMRで測定)を表1に示す。

## 【0057】

【表1】

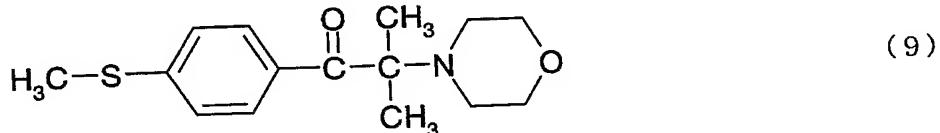
GMA	温度	エーテル化率	収率
mmol(OHeq.)	(°C)	(%)	(%)
0.29(1.0)	70	65	45
0.29(1.0)	100	91	55
0.44(1.5)	100	98	77
0.59(2.0)	100	100	92

TBAB:5mol%

【0058】

【0059】

【化 1 1】



[0 0 6 0]

T<sub>3</sub>-1、T<sub>3</sub>-2ともに架橋が起こり、硬化が進行することが確認された。また、T<sub>3</sub>-1、T<sub>3</sub>-2ともに分子内に24個のメタクリロイル基を有するにもかかわらず、転化率には56%と25%という違いが観察され、T<sub>3</sub>-2はかなり光反応性が高いことがわかった。これは、官能基の分子鎖が長いことにより自由度が増し、架橋が効率よく進行したためと考えられる。また、T<sub>3</sub>-2はメタクリロイル基近傍に水酸基を有しているためラジカル重合が効率よく進行したと考えられる。

[0061]

[0062]

収量: 0.495 g (9.6%)

IR (KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

3515 ( $\nu_{OH}$ ) ; 1724 ( $\nu_{C=O(ester)}$ ) ; 1633 ( $\nu_{C=C(methacryl)}$ ) ; 150

3 ( $\nu_{C=C(aromatic)}$ ) ; 1294、1183 ( $\nu_{C-O-C}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 溶媒DMSO, 内部標準TMS) :  $\delta$  (ppm) = 1.4

3~2.34 (m, 6.0H, H<sup>a</sup>、H<sup>b</sup>、H<sup>i</sup>、H<sup>j</sup>、H<sup>n</sup>)、

2.51~3.20 (m, 16.0H, H<sup>k</sup>、H<sup>o</sup>)、

3.62~5.02 (m, 36.0H, H<sup>c</sup>、H<sup>f</sup>、H<sup>h</sup>)、

5.00~6.35 (m, 40.0H, H<sup>g</sup>、H<sup>j</sup>、H<sup>j'</sup>、H<sup>m</sup>、H<sup>m'</sup>)、

6.39~7.70 (m, 8.0H, H<sup>e</sup>、H<sup>d</sup>)、

11.8~12.5 (m, 4.58H, H<sup>p</sup>)

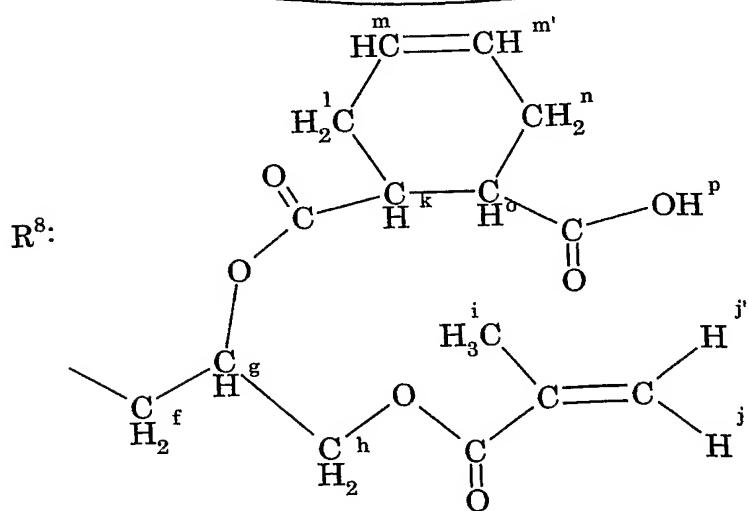
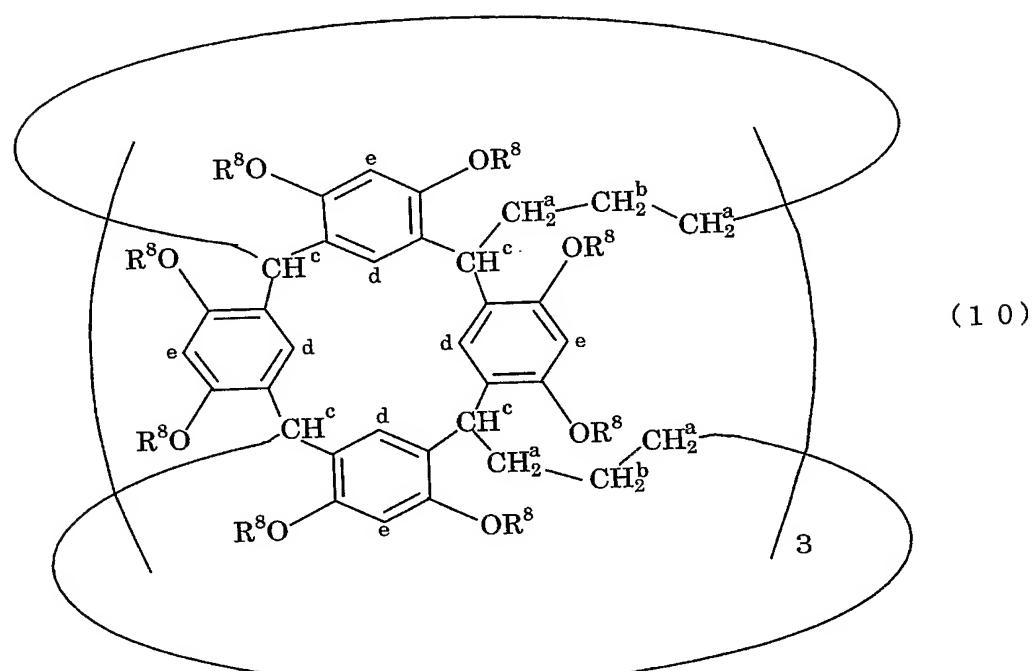
質量分析 (MALDI-TOF-MS)

計算値 (m/z) : 8769.20 [M+H<sup>+</sup>]

実測値 (m/z) : 8770.95 [M+H<sup>+</sup>]

【0063】

【化12】



## 【0064】

(実施例10：3-クロロ-1-プロパノールを用いた誘導体の合成（スペーサーの導入）)

$T_3$ を0.30g(0.18mmol、OH当量：4.22mmol)、TBABを0.07g(0.21mmol)秤取り、NMP 3mLに溶解させた後、炭酸カリウム0.586g(4.22mmol)を加え、60℃で12時間攪拌した。塩形成後、3-クロロ-1-プロパノールを0.35mL(4.22mmol)滴下し80℃で5時間攪拌した。反応終了後、0.01N塩酸水溶液に落とし、析出部を60℃で減圧乾燥後、良溶媒にメタノール、貧溶媒にエーテルを用いて再沈を行い、ともに淡赤色粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR及び<sup>1</sup>H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(11)に示す。なお、式(11)において、各水素原子の位置に付した記号(a～h)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた固体はエーテル化率52%であることが明らかとなった。以下、式(11)に示す化合物を $T_3-3_1$ という。

## 【0065】

収量0.347g(64%)

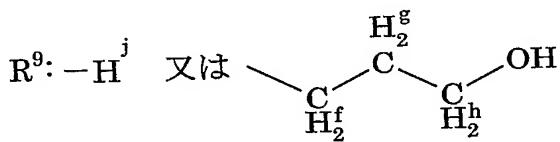
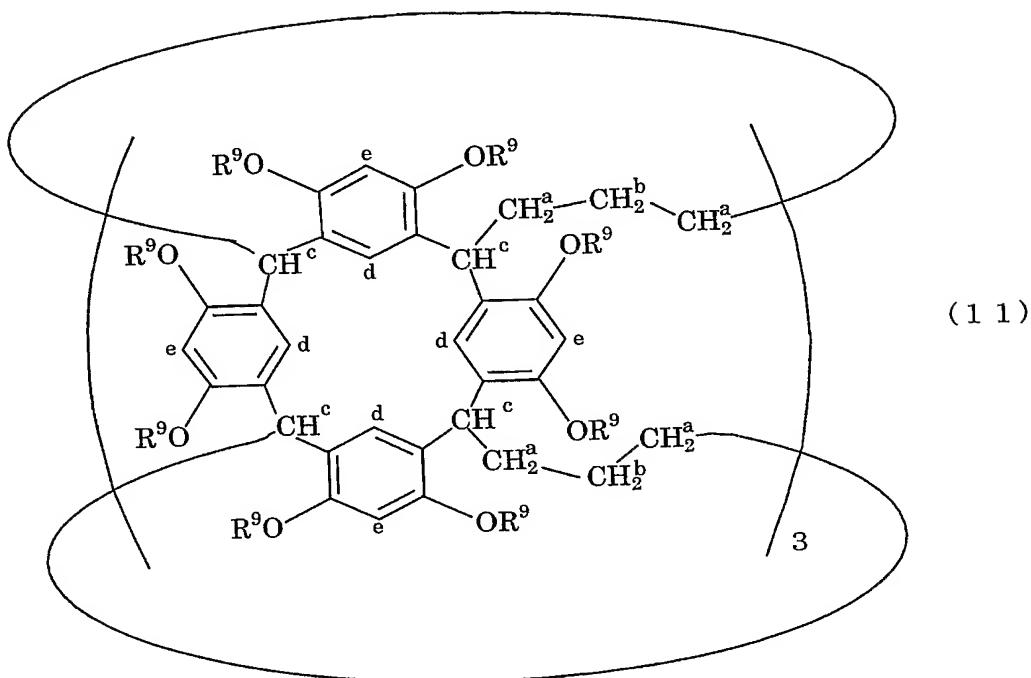
IR(KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

3332(ν<sub>OH</sub>)、2917(ν<sub>CH</sub>)、1613、1504(ν<sub>C=C(aromatic)</sub>)、1286、1054(ν<sub>C-O-C</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR(500MHz、溶媒DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準TMS)；δ(ppm)=1.21～2.33(m、20.3H、H<sup>a</sup>、H<sup>b</sup>、H<sup>g</sup>)、3.56～4.95(m、20.6H、H<sup>c</sup>、H<sup>f</sup>、H<sup>h</sup>)、5.79～7.81(m、8.00H、H<sup>e</sup>、H<sup>d</sup>)、7.85～9.38(m、3.84、H<sup>j</sup>)

## 【0066】

【化13】

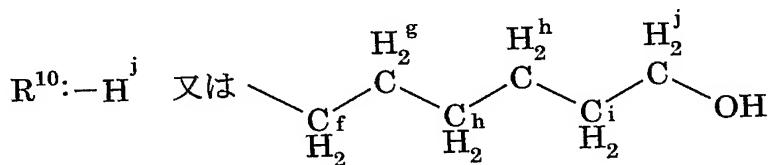
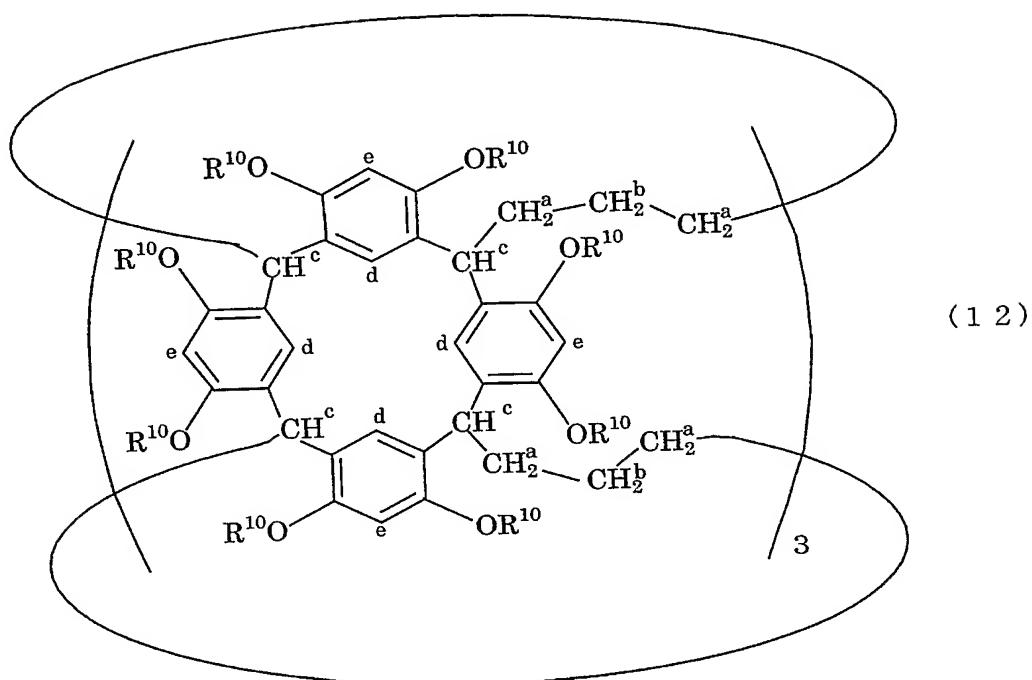


**【0067】**  
 (実施例11：6-クロロ-1-ヘキサノールを用いた誘導体の合成（スペーサーの導入  
 ）)  
 3-クロロ-1-プロパノールに代えて、6-クロロ-1-ヘキサノールを0.56mL  
 (4.22mmol)用いた以外は、実施例10と同様にして、淡赤色粉末固体を得た。  
 得られた固体の構造をIR及び<sup>1</sup>H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物  
 の構造を式(12)に示す。なお、式(12)において、各水素原子の位置に付した記号  
 (a～j)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より  
 得られた固体はエーテル化率52%であることが明らかとなった。以下、式(12)に  
 示す化合物をT<sub>3</sub>-4<sub>1</sub>という。

**【0068】**  
 収量0.492g (68%)  
 IR (KRS) : (cm<sup>-1</sup>)  
 3374 ( $\nu_{OH}$ )、2935 ( $\nu_{CH}$ )、1612、1496 ( $\nu_{C=C(aromatic)}$ )、1291、1055 ( $\nu_{C-O-C}$ )  
<sup>1</sup>H-NMR (600MHz、溶媒DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準TMS) ;  $\delta$  (ppm) = 1.31~2.41 (m, 4.5.3H, H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup>, H<sup>g</sup>, H<sup>h</sup>, H<sup>i</sup>)、  
 3.20~4.84 (m, 2.0.7H, H<sup>c</sup>, H<sup>f</sup>, H<sup>j</sup>)、  
 6.06~7.64 (t, 8.00H, H<sup>e</sup>, H<sup>d</sup>)、  
 7.70~9.10 (m, 3.84H, H<sup>j</sup>)、

**【0069】**

【化 1 4】



【0070】

[0 0 7 1]

取量: 0.04 g (6%)

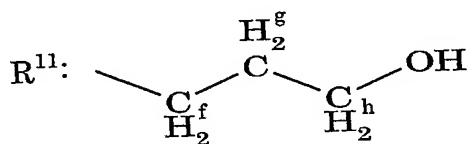
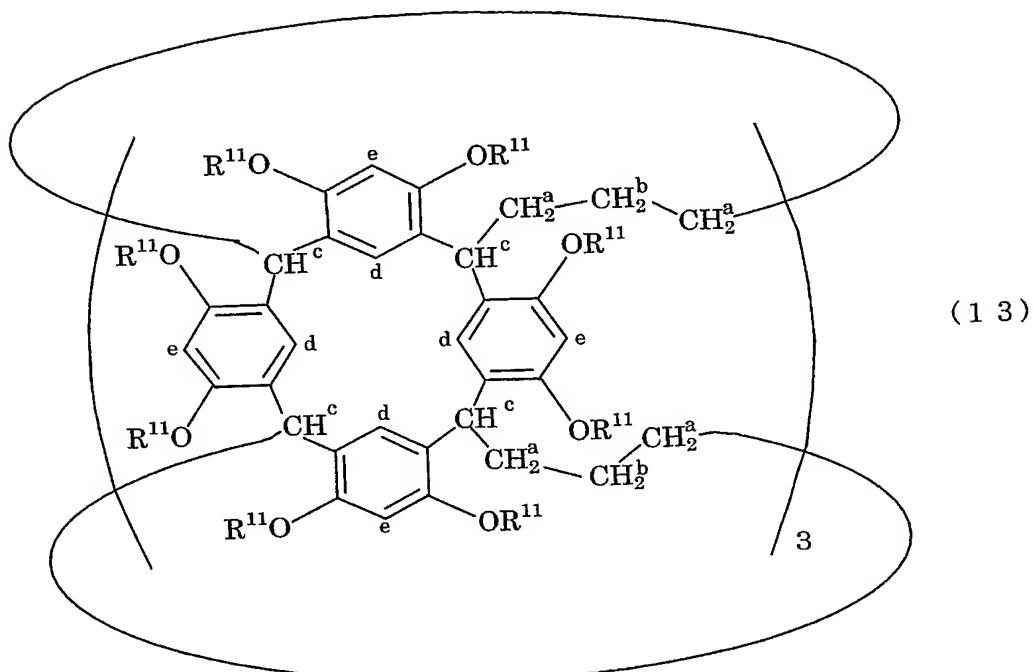
IR (KRS) : ( $\text{cm}^{-1}$ )  
 3391 ( $\nu_{\text{OH}}$ )、2937 ( $\nu_{\text{CH}}$ )、1608、1502 ( $\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$ )、12

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz、溶媒 DMSO- $d_6$ 、内部標準 TMS) :  $\delta$  (ppm) = 1  
 2.5~1.51 (m, 4.00 H,  $H^b$ )、

. 2 5 ~ 1. 5 1 (m、4. 0 0 H、H<sup>f</sup>)、  
 1. 8 8 ~ 2. 3 4 (m、2 4. 0 H、H<sup>a</sup>、H<sup>g</sup>)、  
 3. 5 6 ~ 3. 9 5 (m、1 6. 0 H、H<sup>h</sup>)、  
 3. 7 2 ~ 4. 3 5 (m、4. 0 0 H、H<sup>c</sup>)、  
 4. 5 4 ~ 4. 7 5 (m、1 6. 0 H、H<sup>f</sup>)、  
 6. 6 0 ~ 6. 7 3 (m、8. 0 0 H、H<sup>e</sup>、H<sup>d</sup>)

[0072]

【化 1 5】



【0073】

[0074]

取量 0.19 g (27%)

IR (KRS) : ( $\text{cm}^{-1}$ )

3375 ( $\nu_{\text{OH}}$ ), 293

$$6.4 \quad 1055 \quad (\nu_{C=O-C})$$

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 溶媒DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準TMS) ; δ (ppm) = 1

<sup>1</sup>H-NMR (300MHz, 氯仿-*d*) δ: 3.1~1.82 (m, 7H, O-H、H<sup>a</sup>、H<sup>b</sup>、H<sup>g</sup>、H<sup>h</sup>、H<sup>i</sup>)、

$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \approx 3.64$  ( $\pm 1.6$ ,  $0\text{H}, \text{H}^j$ ),

3. 56~3. 64 (t, 16. 0H, H<sup>f</sup>),

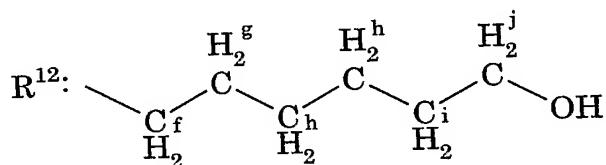
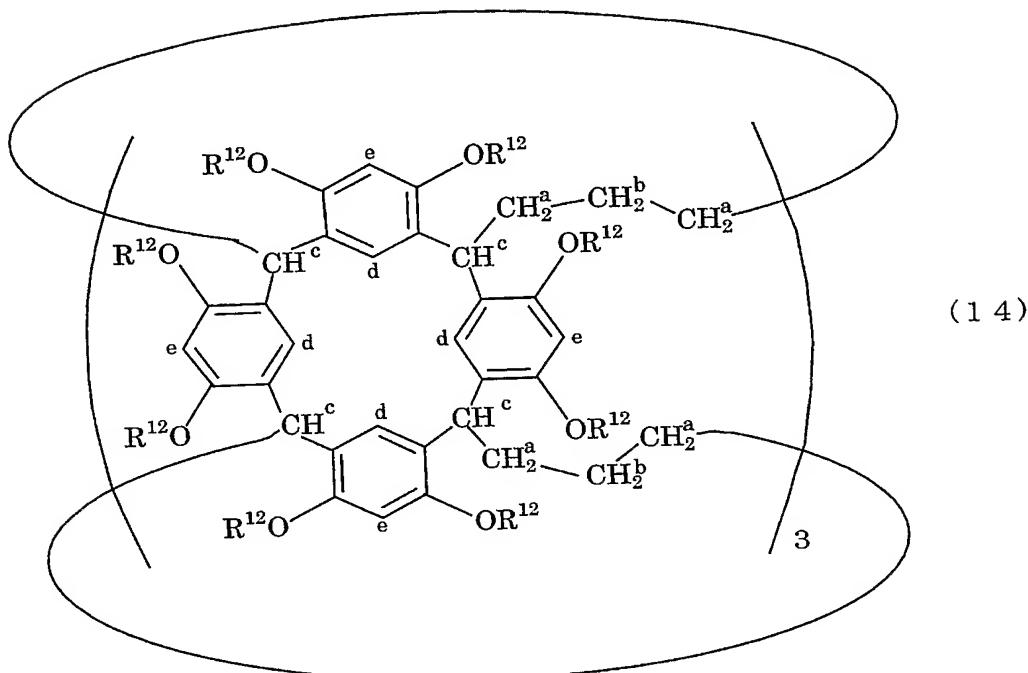
3. 67 ~ 3. 79 (t, 16. 0 H, H<sup>c</sup>),

4. 02~4. 11 (m, 4. 00H, H<sup>e</sup>),

5. 92~6.73 (m, 8.00H, H, H)

【0075】

## 【化16】



【0076】  
 (実施例14：3-クロロメチル-3-エチルオキセタン(CMEO)を用いた誘導体の合成(カチオン重合性基の導入))  
 T<sub>3</sub>を0.30 g (0.18 mmol)、OH当量4.22 mmol)、TBA B 0.07 gを(0.21 mmol)秤取り、NMP 9 mLに溶解させた後、水素化ナトリウム0.25 g (10.6 mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。塩形成後、CMEOを1.25 g (10.6 mmol)加え、80°Cで48時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチル7.0 g (12.7 mmol)加え、80°Cで48時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、蒸留水で3回洗浄後、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別後濃縮し、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にn-ヘキサンを用いて再沈を行い、白色粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR、<sup>1</sup>H-NMR及びMALDI-TOF-M分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(15)に示す。なお、式(15)において、各水素原子の位置に付した記号(a~i)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体はエーテル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(15)に示す化合物をT<sub>3</sub>-5という。

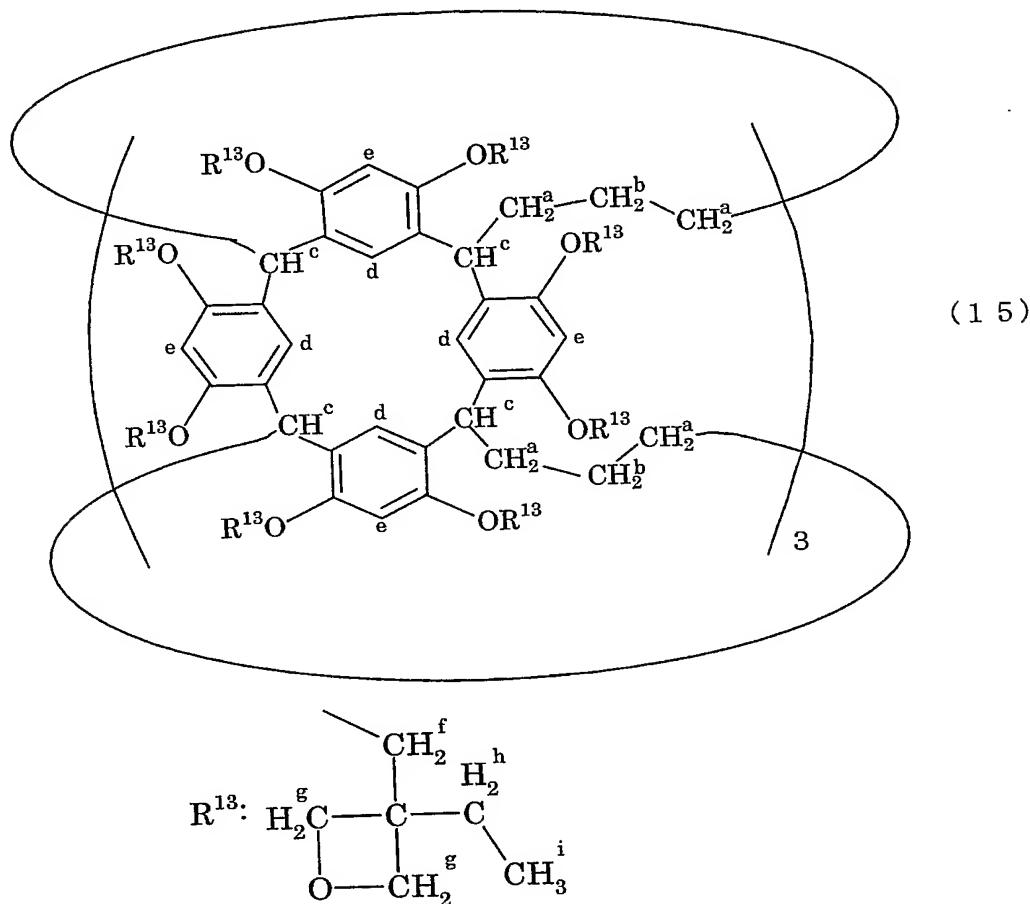
【0077】  
 収量: 0.50 g (70%)  
 IR (KRS) : (cm<sup>-1</sup>)  
 2962 ( $\nu_{\text{CH}_3}$ )、2935 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ )、2935 ( $\nu_{\text{CH}}$ )、1608、1502、1460 ( $\nu_{\text{C}=\text{C}(\text{aromatic})}$ )、1292、1107 ( $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{ether})}$ )、980 ( $\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{cyclic ether})}$ )  
<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz、溶媒DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準TMS) ;  $\delta$  (ppm) = 0.68~1.91 (m, 5.2.0 H, H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup>, H<sup>h</sup>, H<sup>i</sup>)、3.96~4.95 (m, 5.2.0 H, H<sup>c</sup>, H<sup>f</sup>, H<sup>g</sup>)、5.42~7.81 (m, 8.00 H, H<sup>e</sup>, H<sup>d</sup>)

質量分析 (M A L D I - T O F - M S )

計算値 ( $m/z$ ) : 4098.74 [ $M + K^+$ ]実測値 ( $m/z$ ) : 4096.47 [ $M + K^+$ ]

【0078】

【化17】



【0079】

(実施例 15 :  $T_3-5$  の合成条件の検討)

合成条件を表 2 に示す条件とし、実施例 14 と同様にして、誘導体 ( $T_3-5$ ) の合成を行った。収率及びエーテル化率 ( $^1\text{H-NMR}$  で測定) を表 2 に示す。

【0080】

【表2】

C M E O mmol(OH <sub>eq.</sub> )	塩基	時間 (h)	エーテル化率 (%)	収率 (%)
8.45(2)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48	50	73
12.7(3)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48	50	72
8.45(2)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48	75	40
12.7(3)	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	48	80	45
12.7(3)	NaH	24	98	70
12.7(3)	NaH	48	100	70

温度：80℃、TBAB:5mol%

## 【0081】

塩基として炭酸ナトリウムを用いた場合、仕込み比を変化させてもエーテル化率は50%であり、MALDI-TOF-MSからも選択的に1,2置換体が得られることがわかつた。即ち、反応条件を選択することによって、所定数のOH基を残すことが可能であり、残ったOH基に別の官能基を導入することにより、官能基の複合化が可能となる。

## 【0082】

(実施例16：2-クロロエチルビニルエーテル(C EVE)を用いた誘導体の合成(ラジカル重合性基の導入))

T<sub>3</sub>を1g(0.58mmol、OH当量14.4mmol)、TBABを0.23g(0.70mmol)秤取り、15mLのNMPに溶解させた後、水素化ナトリウム0.6g(28.8mmol)を加え、室温で1時間攪拌した。塩形成後、2-クロロエチル8g(28.8mmol)を加え、80℃で48時間攪拌した。反応終了後、酢酸エチルで希釈し、蒸留水で3回洗浄し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。乾燥剤をろ別後濃縮し、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にメタノールを用いて再沈を行い、白色粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR、<sup>1</sup>H-NMR及びMALDI-TOF-MSで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(16)に示す。なお、式(16)において、各水素原子の位置に付した記号(a~i)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた誘導体はエチル化率100%であることが明らかとなった。以下、式(16)に示す化合物をT<sub>3</sub>-6という。T<sub>3</sub>-6について、立体構造及び分子運動を解析した結果、近接した分子同士が非常に接近し、チャンネル構造になることが確認された。このことより、ビニル基及びベンゼン環のπ-πスタッキングが強く作用し、自己集合することが示唆される。従つて、自己集合を利用することにより分子量の高い分子の結晶化が容易に行われることが明確となった。また、チャンネル構造を利用して、チャンネル内部に導電性ポリマーを配置することにより、絶縁性であるカリックスアレーン系誘導体に囲まれた非常に微細な導置することにより、超微細電子回路等種々の分野に適用しうる。

## 【0083】

収量：1.54g(78%)

IR(KRS) : (cm<sup>-1</sup>)2939(ν<sub>CH</sub>)、1617(ν<sub>C=C</sub>)、1500、1455(ν<sub>C=C(aromatic)</sub>)、1294、1158(ν<sub>C-O-C</sub>)、1005(ν<sub>=C-O-C</sub>)<sup>1</sup>H-NMR(600MHz、溶媒DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準TMS)；δ(ppm)=0.28~1.37(m、4.00H、H<sup>b</sup>)、1.37~2.37(m、8.00H、H<sup>a</sup>)、3.65~4.75(m、52.0H、H<sup>c</sup>、H<sup>f</sup>、H<sup>g</sup>、H<sup>i</sup>、H<sup>i'</sup>)、

出証特2005-3002029

6. 00 ~ 7. 50 (m, 16. 0 H, H<sup>e</sup>, H<sup>d</sup>, H<sup>h</sup>)

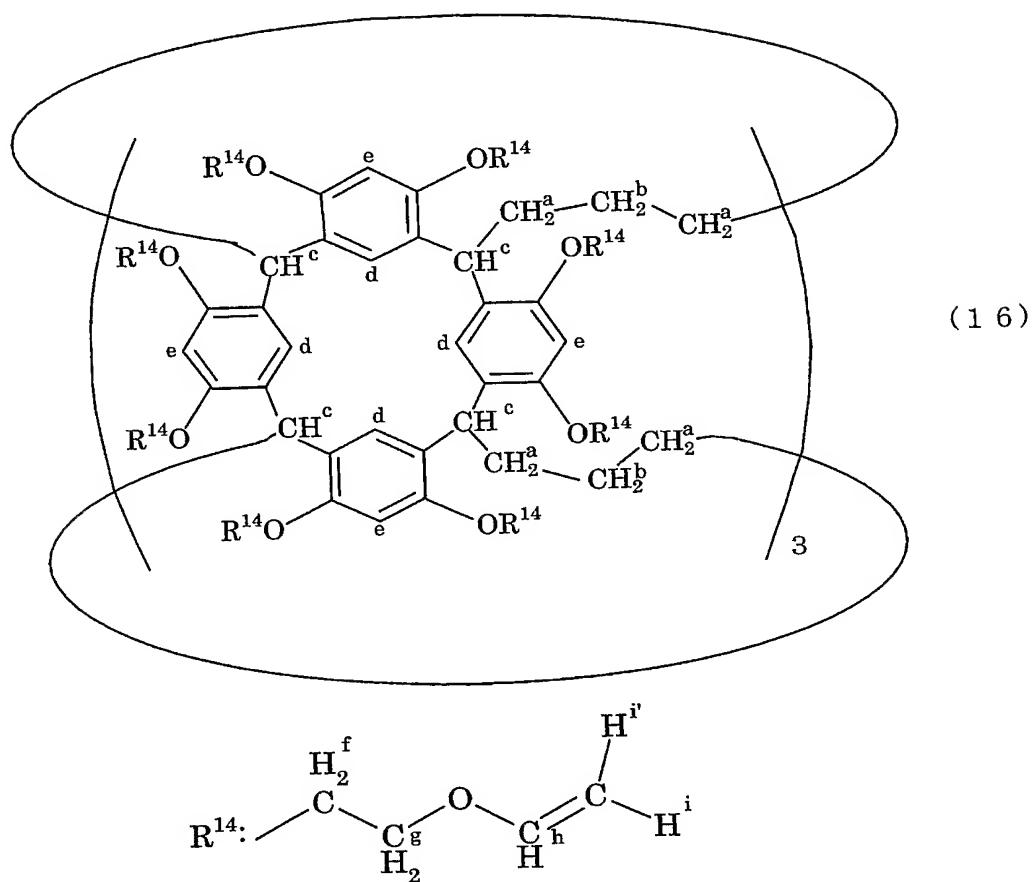
### 质量分析 (MALDI-TOF-MS)

計算値 ( $m/z$ ) : 3387, 30 [M]

實測值 ( $m/z$ ) : 3387, 44 [M]

則值 (m) 2  
[0.084]

00841



[0085]

(実施例17:T<sub>3</sub>-5及びT<sub>3</sub>-6の光カチオン重合)  
 オキセタンを有するT<sub>3</sub>-5及びビニルエーテルを有するT<sub>3</sub>-6に光酸発生剤としてビス[4-(ジフェニルスルフォニオ)フェニル]スルフィドービス(ヘキサフルオロホスフエート)(以下、DPSPという)を官能基に対して1mol 1%或いは5mol 1%添加し、クロロホルムに溶解させKB<sub>r</sub>板に塗布し、室温で乾燥させ、フィルム状態で超高压水銀灯(波長:360nm、光度:15mW/cm<sup>2</sup>)を用いて、光カチオン重合を行った。結果を図2及び図3に示す。更に、360秒間の光照射を行ったフィルムを150℃で加熱し、温度効果を検討した。結果を図4及び図5に示す。

【0086】  
ビニルエーテルを有するT<sub>3</sub>-6では、光照射により、ビニル基に起因した1617cm<sup>-1</sup>のピーカーが減少した。また、ビニルエーテルに起因した1293cm<sup>-1</sup>の吸収ピークが1187cm<sup>-1</sup>にシフトし、更にエーテルの吸収ピークが増大したことから、目的とするカチオン重合が進行していることが示された。光カチオン重合は迅速に進行し、360秒間の光照射で転化率は80% (5mol%のDPS)、及び40% (1mol%のDPS)に達した。DPSを5mol%で添加した系ではほとんどのビニルエーテルが重合した。

合し、分子運動性が低くなり、150°Cで加熱を行っても転化率は向上しなかった。

【0087】

オキセタンを有するT<sub>3</sub>-5の光カチオン重合は迅速に進行し、360秒間の光照射で転化率は60%（1mol 1%のDPS）に達した。また、光照射を行ったフィルムを加熱することで80%まで転化率が向上した。T<sub>3</sub>-6と同様に分子運動性が低くなり、150°Cで加熱を行ってもそれほど転化率は向上しなかった。

【0088】

（実施例18：（T<sub>3</sub>-6）の光ラジカル重合）

エーテル化率100%のT<sub>3</sub>-6について、実施例7と同様に光硬化反応を行った。なお、転化率は1617 cm<sup>-1</sup>のビニル基（ν<sub>C=C</sub>）に起因する吸収の減衰から算出した。その結果、1分間の光照射後で転化率は15%に達した。

【0089】

（実施例19：T<sub>3</sub>-6の脱ビニル化）

T<sub>3</sub>-6、0.50g（0.15mmol、OH当量3.55mmol）を秤取り、エーテルと塩化メチレンを4:1（v/v）の比率で混合した混合溶媒に完全に溶解させた。12N塩酸0.35mL（4.26mmol）を滴下し、室温で5分間攪拌した。その後、大量のエーテルを注ぎ沈殿物をろ過し、エーテルとメタノールの混合溶媒で3回洗浄し、うぐいす色の粉末固体を得た。得られた固体の構造をIR及び<sup>1</sup>H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式（17）に示す。なお、式（17）において、各水素原子の位置に付した記号（a～j）は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られた固体は完全に脱ビニルされ、ヒドロキシエチル基となったことが明らかとなった。以下、式（17）に示す化合物をT<sub>3</sub>-7という。

【0090】

収量：0.37g（91%）

IR（KRS）：(cm<sup>-1</sup>)

3367 (ν<sub>OH</sub>)、2929 (ν<sub>CH</sub>)、1499、1450 (ν<sub>C=C(aromatic)</sub>)、1293、1187 (ν<sub>C-O-C</sub>)

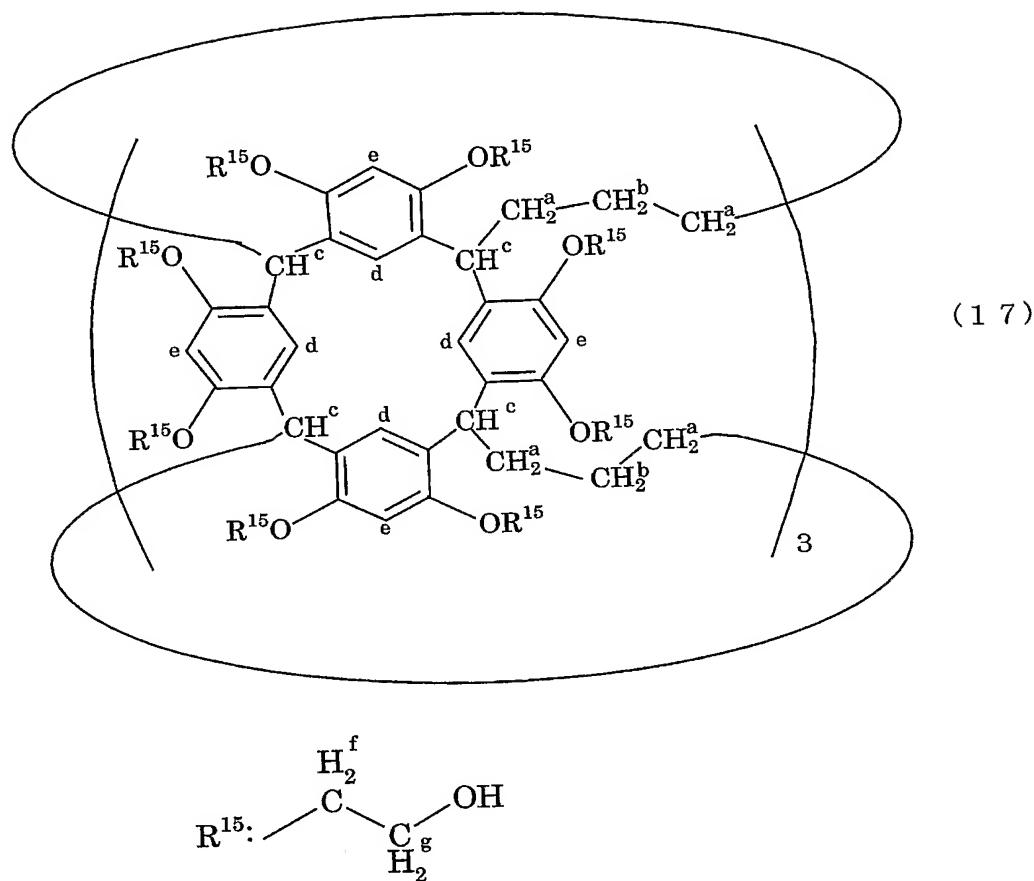
<sup>1</sup>H-NMR (600MHz、溶媒DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準TMS)；δ (ppm) = 0.18~2.31 (m, 12.0H, H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup>)、

3.25~5.94 (m, 36.0H, H<sup>c</sup>, H<sup>f</sup>, H<sup>g</sup>)、

6.50~8.30 (m, 8.00H, H<sup>e</sup>, H<sup>d</sup>)

【0091】

## 【化19】



## 【0092】

(実施例20：(β-メタクリロイル)エトキシ基の導入)

50 mLの三口フラスコに回転子を入れ、T<sub>3</sub>-7を1.38 g (0.5 mmol, OH当量24 mmol)量り取った後、ピリジン5.69 g (72 mmol)を溶解させ、メタクリル酸無水物(MAA)7.39 g (48 mmol)を窒素雰囲気下で滴下し、室温で24時間攪拌した。反応終了後、クロロホルムで希釈し、炭酸水素ナトリウム水溶液で2回、更に蒸留水で2回洗浄した後、有機層を無水硫酸マグネシウムを用いて乾燥させた2回、乾燥剤をろ別後濃縮し、良溶媒にクロロホルム、貧溶媒にエーテルを用いて再沈精製を行った。沈殿物を回収し、室温で減圧乾燥した。その結果、生成物として白色の粉末固体を得た。得られた粉末固体の構造をIR及び<sup>1</sup>H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(18)に示す。なお、式(18)において、各水素原子の位置にこの結果より、得られた固体はエステル化100%であり、ヒドロキシエチル基のOH基にMAAが縮合し、(β-メタクリロイル)エトキシ基が導入されたことが明らかとなった。以下、式(18)に示す化合物をT<sub>3</sub>-8という。

## 【0093】

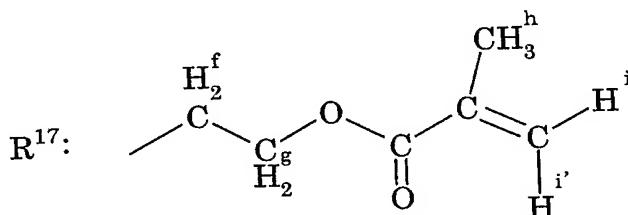
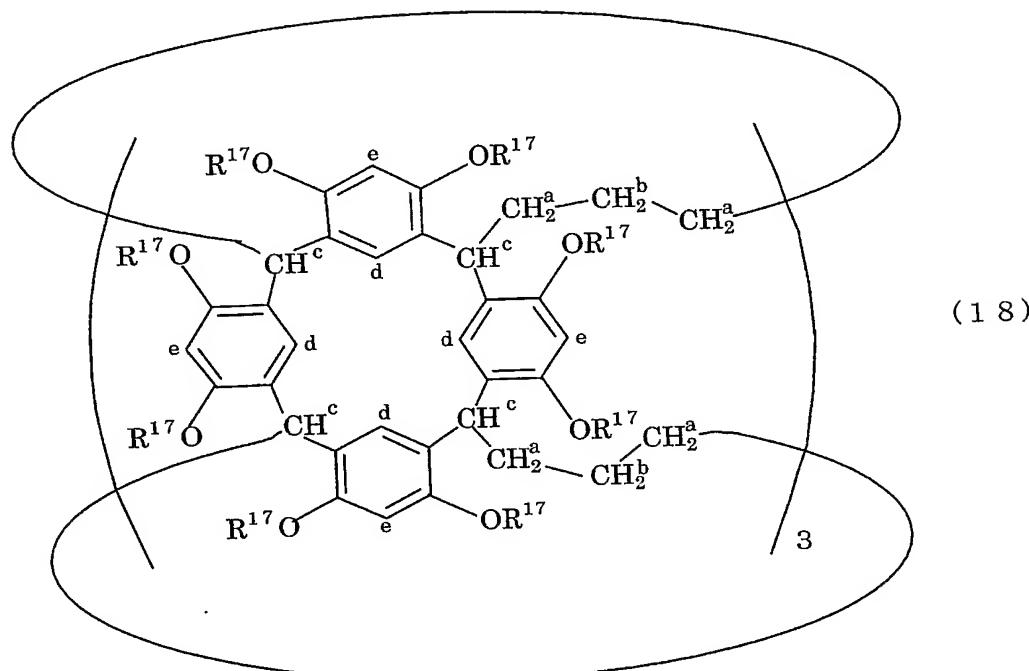
収量：2.23 g (72%)

IR(KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

2929 (ν<sub>CH</sub>)、1719 (ν<sub>C=O(ester)</sub>)、1636 (ν<sub>C=C(methacryl)</sub>) 1501 (ν<sub>C=C(aromatic)</sub>)、1295、1164 (ν<sub>C-O-C</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz、溶媒DMSO-d<sub>6</sub>、内部標準TMS) ; δ (ppm) = 1.64~2.45 (m, 28.0H, H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup>, H<sup>h</sup>)、3.40~5.11 (m, 36.0H, H<sup>c</sup>)、

5. 58 ~ 8. 43 (m, 24. 0 H, H<sup>e</sup>, H<sup>d</sup>, H<sup>i</sup>, H<sup>i'</sup>)  
 【0094】  
 【化20】



## 【0095】

(実施例21: T<sub>3</sub>-8の光硬化反応)

T<sub>3</sub>-8を用いて、実施例7、8と同様に光硬化反応を行った。その結果、約40%の転T<sub>3</sub>-8を用いて、実施例7、8と同様に光硬化反応を行った。その結果、約40%の転化率で架橋が起こり、T<sub>3</sub>-1よりも高く、T<sub>3</sub>-2よりも低い光反応性を示した。これはT<sub>3</sub>-1よりもメタクリロイル基の分子運動性に優れるためにこれより光反応性が高く、T<sub>3</sub>-2のように水酸基を有していないためにこれよりも光反応性が低くなったものと考えられる。

## 【0096】

(実施例22: CMEOとMACを用いたハイブリッド型誘導体の合成)  
 実施例15において、塩基として炭酸ナトリウムを用いて得られたエーテル化率50%のCMEO誘導体を原料とし、実施例1と同様にしてMACを反応させた。得られた白色固

体の構造をIR及び<sup>1</sup>H-NMRで分析した。結果を以下に示し、この化合物の構造を式(19)に示す。なお、式(19)において、各水素原子の位置に付した記号(a~k)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。この結果より、得られたCMEO由来の置換基が50%、MAC由来の置換基が50%導入されたハイブリッド型の誘導体であることが明らかとなった。以下、式(19)に示す化合物をT<sub>3</sub>-9という。

## 【0097】

収量：1. 62 g (86%)

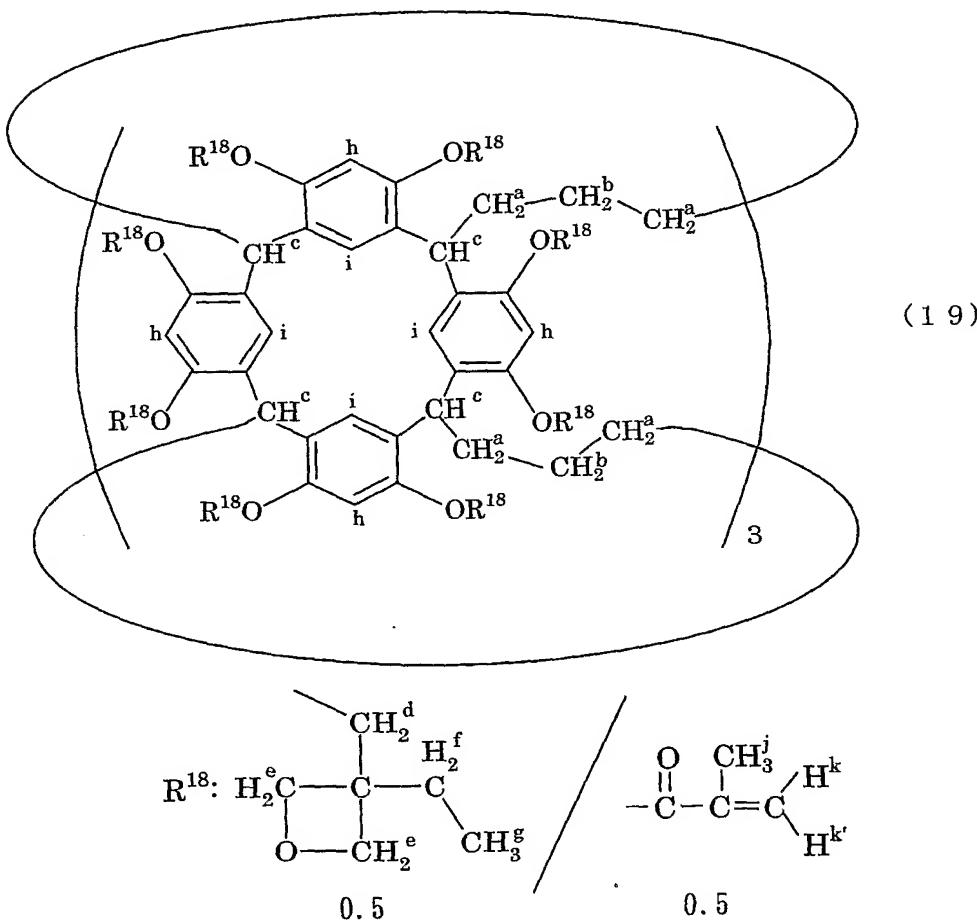
I R (KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

2962 ( $\nu_{\text{CH}_3}$ )、2932 ( $\nu_{\text{CH}_2}$ )、2870 ( $\nu_{\text{CH}}$ )、1735 ( $\nu_{\text{C=O(ester)}}$ )  
、1637 ( $\nu_{\text{C=C(methacryl)}}$ ) 1611、1498、1458 ( $\nu_{\text{C=C(aromatic)}}$ )、  
1293、1131 ( $\nu_{\text{C-O-C(ether)}}$ )、982 ( $\nu_{\text{C-O-C(cyclic ether)}}$ )

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz、溶媒CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS) ;  $\delta$  (ppm) = 0.6  
8~1.27 (m, 20.0H, H<sup>f</sup>, H<sup>g</sup>)、  
1.55~2.62 (m, 24.0H, H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup>, H<sup>j</sup>)、  
3.00~5.20 (m, 28.0H, H<sup>c</sup>, H<sup>e</sup>, H<sup>d</sup>)、  
5.48~6.20 (m, 8.0H, H<sup>k</sup>, H<sup>k'</sup>)、  
6.32~7.24、7.27~7.75 (m, 8.0H, H<sup>h</sup>, H<sup>i</sup>)

【0098】

【化21】



【0099】

(実施例23：熱的特性の評価)

表3に示す誘導体の分解開始温度、5%質量減少温度及びガラス転移温度を、TG/DTA及びDSCを用いて測定した。結果を表3に示す。いずれもガラス転移温度は観測されなかった。また、いずれも、高い耐熱性を有することが確認された。T<sub>3</sub>とビニルエーテルを脱保護してスペーサーを導入したT<sub>3</sub>-7を比較すると、分解開始温度と5%質量減少温度はスペーサーを導入してもほとんど変化はなかった。これらが他の誘導体と比較して分解開始点が早いのは、水酸基に起因したわずかな酸性度によるものである。フェノール性水酸基を有するT<sub>3</sub>がより分解開始点が早いという結果になった。T<sub>3</sub>-2aはフタル酸のエステル結合の分解とメタクリロイル基のエステル結合の分解で、二段階で分解した

。メタクリロイル基に起因する分解開始点は、T<sub>3</sub>-2と良く一致した。

## 【0100】

【表3】

T <sub>3</sub> 誘導体名	エステル又は エーテル化率 (%)	第1分解温度 (℃) (*)		第2分解温度 (℃) (*)
		分解開始温度	5%分解温度	
T <sub>3</sub>	0	333	365	—
T <sub>3</sub> -1	100	387	418	—
T <sub>3</sub> -2	100	332	365	—
T <sub>3</sub> -2a	100	196	226	320
T <sub>3</sub> -6	100	336	365	—
T <sub>3</sub> -5	100	347	387	—
T <sub>3</sub> -7	100	375	348	—
T <sub>3</sub> -8	100	348	390	—
T <sub>3</sub> -9	100	358	390	—

(\*)1 : TG/DTAを用い、窒素雰囲気中、昇温速度10°C/minで測定

(\*)2 : DSCを用い、窒素雰囲気中、昇温速度10°C/minで測定

## 【0101】

(実施例24：溶解性試験)

表4に示す誘導体を各2mg量りとり、表4に示す溶媒2mlを加え、溶解性試験を行つた。結果を表4に示す。水酸基を修飾することによって、溶解性が増し、十分なフィルム形成能を有することが明らかとなった。

## 【0102】

【表4】

溶媒	T <sub>3</sub>	T <sub>3</sub> -1	T <sub>3</sub> -2	T <sub>3</sub> -2a	T <sub>3</sub> -6	T <sub>3</sub> -5	T <sub>3</sub> -7	T <sub>3</sub> -8	T <sub>3</sub> -9
水	-	-	-	-	-	-	-	-	-
メタノール	-	-	++	-	++	-	-	-	+-
2-プロパンオール	-	+-	+-	+-	++	++	-	-	+
n-ヘキサン	-	-	-	-	-	-	-	-	-
アセトン	-	++	++	++	++	++	-	++	++
クロロフォルム	-	++	++	++	++	++	-	++	++
THF	+-	++	++	++	++	++	-	++	++
DMF	++	++	++	++	++	++	++	++	++
NMP	++	++	++	++	++	++	++	++	++
DMSO	++	++	++	++	++	++	++	++	++
PGMEA	-	++	++	+	++	++	-	++	++
2-ヘプタン	-	++	+	+	++	++	-	++	++
フィルム形成性	X	×	○	○	○	○	○	○	○

溶解性 ‡: 室温で溶解、+: 加熱により溶解、-: 部分的に溶解、-: 不溶

フィルム形成性 ○: フィルム形成可能、×: フィルム形成できず  
(キャスト溶媒: クロロフォルム)

## 【0103】

(実施例25: カリックスアレーン-キャビタントの合成)  
メチルレゾルシノールとグルタルアルデヒドを原料として用い、参考例1と同様の方法で  
カリックスアレーン系化合物を得た。この化合物0.46g(0.25mmol)、OH  
当量6mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>0.82g(6.5mmol)及び、TBAB 0.01g(当量6mmol)、  
OH当量に対し0.05mol%)をN-メチルピロリドン4mLに溶解させ、50℃3時間攪拌した。次に、ジブロモメタン1.55g(8mmol)を加え、80℃で24時間攪拌した。

間攪拌した。反応終了後、反応溶液を0.1M塩酸水溶液中に注ぎ酸析した。沈殿物をろ過し、蒸留水で洗浄後、減圧乾燥して淡褐色固体を得た。得られた固体を塩化メチレンに溶解させシリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒；CH<sub>2</sub>C<sub>12</sub>）で単離を行い、白色固体を得た。構造決定は、IR、MALDI-TOF-MS、<sup>1</sup>H-NMRで行った。この分析結果より、得られた誘導体は、式(20)に示す構造であることが確認された。なお、式(20)において、各水素原子の位置に付した記号(a～f)は、NMRのデータにおける水素の記号に対応するものである。また、この誘導体はアセトン、塩化メチレンに溶解した。

## 【0104】

収量：0.106g (21%)

IR (KRS) : (cm<sup>-1</sup>)

2933, (ν<sub>C-H</sub>)、1477 (ν<sub>C=C(aromatic)</sub>)、1094 (ν<sub>C-O-C</sub>)

<sup>1</sup>H-NMR (600MHz、溶媒CDCl<sub>3</sub>、内部標準TMS) ; δ (ppm) = 1.7  
2~1.97 (m, 24.0H, H<sup>a</sup>, H<sup>b</sup>, H<sup>e</sup>)、  
4.26 (br s, 4.0H, H<sup>f</sup>)、  
4.83~5.01 (m, 4.0H, H<sup>c</sup>)、  
5.87 (br s, 4.0H, H<sup>f</sup>)、  
6.98~7.21 (m, 4.0H, H<sup>d</sup>)

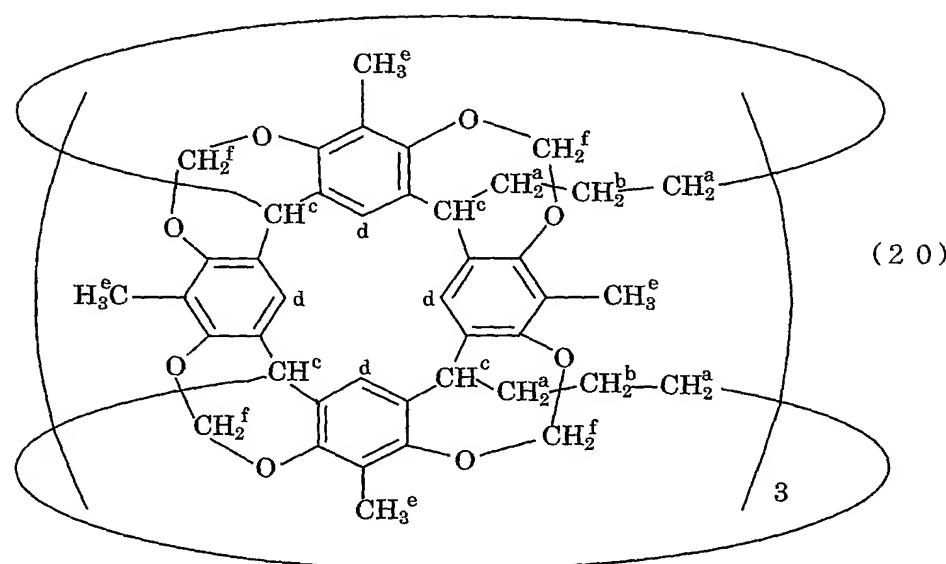
MALDI-TOF-MS

計算値 (m/z) : 2015.96 [M+H]<sup>+</sup>

実測値 (m/z) : 2016.12 [M+H]<sup>+</sup>

## 【0105】

## 【化22】



## 【産業上の利用可能性】

## 【0106】

以上説明してきたように、本発明のカリックスアレーン系誘導体は、耐熱性が高く、硬化性組成物やレジスト用組成物への利用及び包摶化合物としての利用、更に高機能を有するカリックスアレーン系誘導体の中間体としての利用など幅広い分野での利用が期待できる。また、本発明のカリックスアレーン系誘導体を含む硬化性組成物又は成膜性が改良されているため、高い耐熱性を有する膜を形成することができ、フォトレジストやその他の用途に幅広く利用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】実施例7及び8における光硬化反応による転化率の推移を示すグラフである。

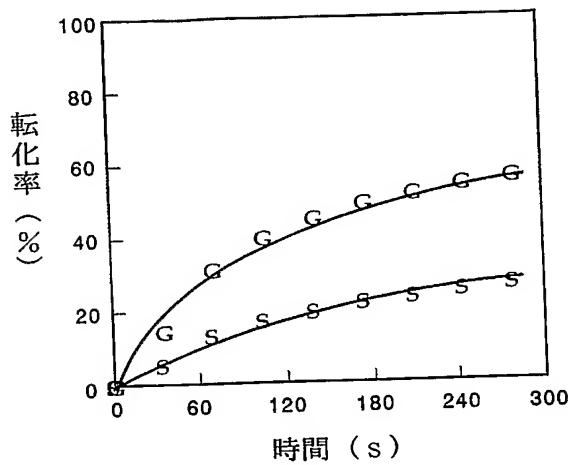
【図2】実施例17におけるT<sub>3</sub>-5の光カチオン反応による転化率の推移を示すグラフである。

【図3】実施例17におけるT<sub>3</sub>-6の光カチオン反応による転化率の推移を示すグラフである。

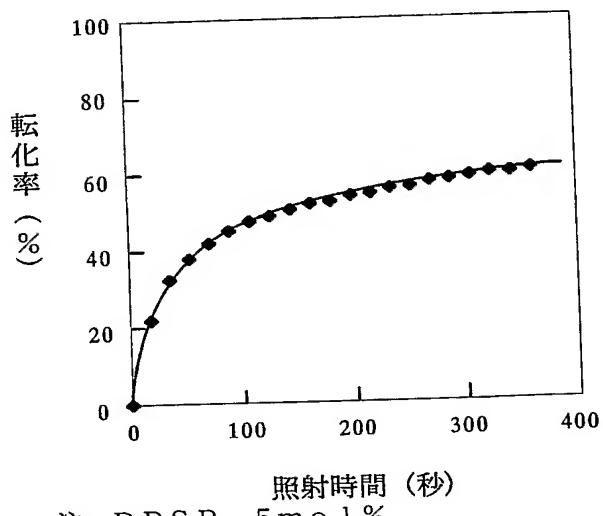
【図4】実施例17におけるT<sub>3</sub>-5の光カチオン反応後の加熱による転化率の推移を示すグラフである。

【図5】実施例17におけるT<sub>3</sub>-6の光カチオン反応後の加熱による転化率の推移を示すグラフである。

【書類名】図面  
【図1】

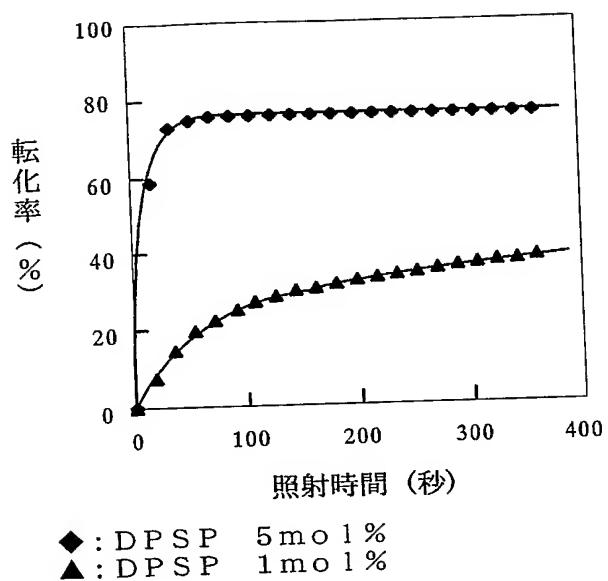


【図2】

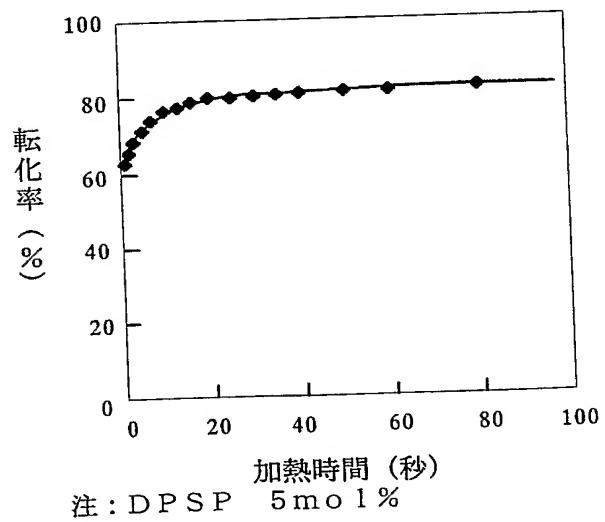


注：D P S P 5m o l%

【図3】

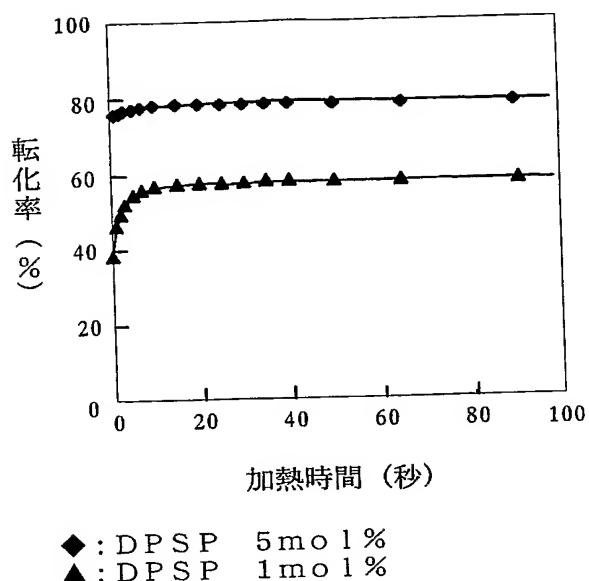


【図4】



注：DPPS 5 mol% 1%

【図5】



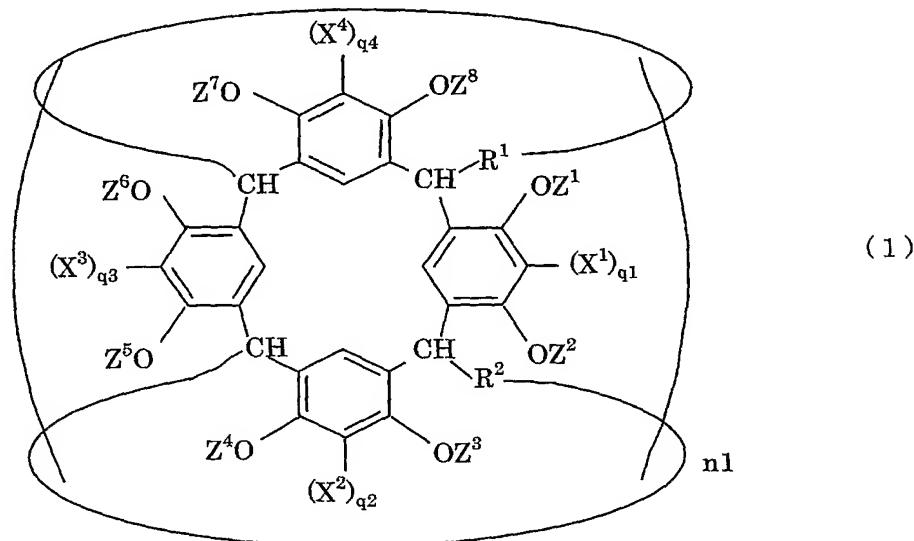
【書類名】要約書

【要約】

【課題】カリックスアレーン系の新規な化合物の誘導体であって、硬化性組成物やフォトレジストへの利用及び包摂化合物としての利用が可能な新規なカリックスアレーン系誘導体及びその組成物を提供する。

【解決手段】本発明は、式(1)等で示されるカリックスアレーン系誘導体、その硬化性組成物及びレジスト用組成物を提供する。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は相互に独立に炭素数1～8の置換又は非置換アルキレン基；X<sup>1</sup>～X<sup>4</sup>は相互に独立に炭素数1～10の置換又は非置換アルキル基等；Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>は相互に独立に水素原子、重合性官能基を有する基、アルカリ可溶性基を有する基、又はアルキル鎖の炭素数が1～8の置換アルキル基（但し、Z<sup>1</sup>～Z<sup>8</sup>の少なくとも1つは水素原子以外の基である）を表し、；q<sup>1</sup>～q<sup>4</sup>は相互に独立に0又は2の整数；n1は2又は3の整数を表す。)

【選択図】なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-036530
受付番号	50400235164
書類名	特許願
担当官	岩谷 貴志郎 7746
作成日	平成 16 年 3 月 9 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	592218300
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区六角橋 3 丁目 27 番 1 号
【氏名又は名称】	学校法人神奈川大学

## 【特許出願人】

【識別番号】	000004178
【住所又は居所】	東京都中央区築地五丁目 6 番 10 号
【氏名又は名称】	J S R 株式会社

## 【代理人】

【識別番号】	100088616
【住所又は居所】	東京都台東区浅草橋 3 丁目 20 番 18 号 第 8 菊星タワービル 3 階 渡邊一平国際特許事務所
【氏名又は名称】	渡邊 一平

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100089347
【住所又は居所】	東京都台東区浅草橋 3 丁目 20 番 18 号 第 8 菊星タワービル 3 階 渡邊一平国際特許事務所
【氏名又は名称】	木川 幸治

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100098213
【住所又は居所】	東京都台東区浅草橋 3-20-18 第 8 菊星タワービル 3 階 渡邊一平国際特許事務所
【氏名又は名称】	樋口 武

特願 2004-036530

出願人履歴情報

識別番号 [592218300]

1. 変更年月日 1992年 9月 7日

[変更理由] 新規登録

住所 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号  
氏名 学校法人神奈川大学

特願 2004-036530

出願人履歴情報

識別番号

[000004178]

1. 変更年月日 2003年 9月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号  
氏 名 J S R 株式会社